

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

Μελέτη έκλυσης υδρογόνου
από διαβρωμένα δοκίμια αλουμινίου 6013

της φοιτήτριας
Χρηστίδου Στυλιανής

Εξεταστική επιτροπή:

Βλάχος Ν.

Μποντόζογλου Β.

Σταπουντζής Ερ.

Τσιακάρας Π.

Χαϊδεμενόπουλος Γρ.

Επιβλέπων καθηγητής: ***Β. Μποντόζογλου***

ΒΟΛΟΣ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2003



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ & ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 1513/1
Ημερ. Εισ.: 04-03-2004
Δωρεά:
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ ΜΜΒ
2003
ΧΡΗ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000070536

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ξεκινώντας της παρουσίαση της διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να αναφερθώ στους ανθρώπους που συνέβαλαν στην πραγματοποίησή της.

Ειδικότερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της εργασίας κ. Β. Μποντόζογλου, τον καθηγητή κ. Γ. Χαϊδεμενόπουλο και την υποψήφια διδάκτορα Ε. Καμούτση για την βοήθεια που μου παρείχαν.

Επίσης ευχαριστώ την οικογένειά μου για την ηθική συμπαράστασή της.

Βόλος, Φεβρουάριος 2003

Χρηστίδου Στυλιανή

ΧΡΗΣΤΙΔΟΥ ΣΤΥΛΙΑΝΗ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στόχος της παρούσας μελέτης είναι να μελετηθεί η επίδραση του χρόνου επιταχυνόμενης διάβρωσης στο αεροπορικό κράμα αλουμινίου 6013 και το βάθος εισχώρησης του υδρογόνου για μια συγκεκριμένη χρονική διάρκεια διάβρωσής του (4 ώρες).

Μετά από μέτρηση των διαστάσεων και του βάρους των δοκιμίων, πραγματοποιήθηκαν διαβρώσεις τους (υφίστανται διάβρωση αποφλοιώσης) μέσα σε γνωστής σύστασης και περιεκτικότητας διαβρωτικό διάλυμα, ακολούθησε καθαρισμός με διάλυμα HNO_3 και υπολογισμός της εκλυόμενης ποσότητας υδρογόνου, κατά τη σταδιακή θέρμανση του δοκιμίου έως την θερμοκρασία των 600°C , με την χρήση αέριας χρωματογραφίας.

Κατά την πρώτη σειρά μετρήσεων, παρατηρήθηκε ότι αύξηση του χρόνου παραμονής των δοκιμίων στο διάλυμα επιταχυνόμενης διάβρωσης (από 1 έως και 120 ώρες), σημαίνει και αύξηση στην προσροφούμενη ποσότητα υδρογόνου μέχρι τον χαρακτηριστικό χρόνο διάβρωσης των 18 ωρών. Για μεγαλύτερους χρόνους διάβρωσης η ποσότητα αυτή δείχνει ότι σταθεροποιείται και κυμαίνεται σε μικρότερα επίπεδα.

Επίσης πραγματοποιήθηκε πείραμα μέτρησης της ποσότητας του εκλυόμενου υδρογόνου κατά την θέρμανση μη διαβρωμένου δοκιμίου (που έχει υποστεί καθαρισμό με διάλυμα HNO_3). Οι λαμβανόμενες τιμές μπορούν να αποδοθούν στο φυσικά προσροφημένο υδρογόνο επί της επιφάνειάς του, αλλά και στον τρόπο καθαρισμού του.

Από τη δεύτερη σειρά πειραμάτων, στην οποία πραγματοποιήθηκε στύλωση των δοκιμίων σε διάφορα βάθη από 0 έως 250μm πριν την διαδικασία της χρωματογραφίας, και από τα λαμβανόμενα αριθμητικά αποτελέσματα, αποδεικνύεται ότι το μετρούμενο υδρογόνο δεν προέρχεται από κάποια χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα επιφανειακά του δοκιμίου, αλλά πρόκειται για προσροφημένο σε όλο τον όγκο του δοκιμίου υδρογόνο.

Η αύξηση του βάθους στύλωσης (σε δοκίμια με τον ίδιο χρόνο διάβρωσης) αυξάνει την συνολικά εκλυόμενη ποσότητα του υδρογόνου μέχρι το χαρακτηριστικό βάθος των 50 μm. Η αντίσταση στην διάχυση μειώνεται επομένως με την ολοένα αυξανόμενη βάθος στύλωση. Για μεγαλύτερα βάθη στύλωσης η ποσότητα αυτή φθίνει σταδιακά.

Το μετρούμενο υδρογόνο έχει εισχωρήσει στην μάζα του δοκιμίου με τη διαδικασία της συνοριακής διάχυσης και -σε μεγαλύτερο ποσοστό- μέσω των ορίων των κόκκων της παράπλευρης επιφάνειάς του.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. <u>ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΟΥ – ΑΕΡΟΠΟΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥΣ</u>	
1.1. Αλουμίνιο.....	1
1.2. Ιδιότητες αλουμινίου.....	1
1.3. Κράματα αλουμινίου.....	2
1.4. Αεροπορικές εφαρμογές κραμάτων αλουμινίου - Διάβρωση και ψαθυροποίηση υδρογόνου αεροπορικών κραμάτων αλουμινίου αλουμινίου.....	7
1.5. Αεροπορικό κράμα αλουμινίου 6013	8
2. <u>ΔΙΑΒΡΩΣΗ</u>	
2.1 Διάβρωση αλουμινίου	9
2.2 Τύποι διάβρωσης αλουμινίου– μέθοδοι προστασίας των κραμάτων αλουμινίου από τη διάβρωση.....	10
2.3 Διάβρωση κράματος αλουμινίου 6013.....	15
2.4 Τρόποι διάβρωσης κραμάτων	15
3. <u>ΔΙΑΧΥΣΗ</u>	
3.1 Εισαγωγή.....	17
3.2 Μαθηματική ανάλυση της διάχυσης.....	17
3.3 Τύποι διάχυσης.....	18
3.4 Διάχυση υδρογόνου.....	19
3.4.1 Γενικά.....	19
3.4.2 Διάχυση υδρογόνου σε κράματα αλουμινίου.....	19
3.4.3 Θερμικές καταστάσεις υδρογόνου (παγίδες).....	19

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

4.1 Στόχος - σκοπός	21
4.2 Περιγραφή πειραματικής διάταξης	21
4.2.1 Γενικά.....	21
4.2.2 Ρυθμιστής πίεσης – ροομέτρου.....	22
4.2.3 Φούρνος.....	22
4.2.4 Αέριος χρωματογράφος.....	22
4.2.5 Ανιχνευτής.....	23
4.2.6 Καταγραφέας.....	24
4.3 Εκτέλεση πειραματικής διαδικασίας.....	24
4.3.1 Μέρη πειραματικής διαδικασίας.....	24
4.3.2 Παρασκευή διαβρωτικού διαλύματος.....	24
4.3.3 Προετοιμασία και διάβρωση δοκιμίων.....	24
4.3.4 Λήψη πειραματικών αποτελεσμάτων.....	25

5. ΜΕΤΡΗΣΗ ΕΚΛΥΟΜΕΝΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

5.1 Μέτρηση εκλυομένου υδρογόνου.....	27
---------------------------------------	----

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**6. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**

6.1 1 ^η σειρά πειραματικών μετρήσεων.....	28
6.1.1 Περιγραφή 1 ^{ης} σειράς πειραματικών μετρήσεων	28
6.1.2 Επεξεργασία 1 ^{ης} σειράς πειραματικών μετρήσεων	29
6.2 2 ^η σειρά πειραματικών μετρήσεων.....	33
6.2.1 Περιγραφή 2 ^{ης} σειράς πειραματικών μετρήσεων	33
6.2.2 Επεξεργασία 2 ^{ης} σειράς πειραματικών μετρήσεων	35
6.3 Υπολογισμός του ρυθμού θέρμανσης του χρωματογραφικού φούρνου.....	38

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

7.1 Συμπεράσματα από την 1 ^η σειρά πειραματικών μετρήσεων	42
7.2 Συμπεράσματα από την 2 ^η σειρά πειραματικών μετρήσεων	45
7.3 Γενικά συμπεράσματα.....	46
7.4 Προτάσεις.....	47

<u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>	49
----------------------------------	----

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	Π.1.: ΛΑΜΒΑΝΟΜΕΝΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ 1 ^η ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	51
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	Π.2.: ΛΑΜΒΑΝΟΜΕΝΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ 2 ^η ΣΕΙΡΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	55
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Π.3 – Π.4.: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΑΕΡΙΑΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΚΑΙ Η ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΗ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ.....		57

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ, ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Πίνακας 1.1.:	Σειρές κραμάτων αλουμινίου.....	4
Πίνακας 1.2.:	Υποκατηγορίες εργοσκληρυνσης κραμάτων αλουμινίου	6
Πίνακας 1.3.:	Υποκατηγορίες θερμοσκληρυνσης κραμάτων αλουμινίου.....	7
Πίνακας 2.1.:	Σειρά ηλεκτροθετικότητας μετάλλων και κραμάτων.....	11
Σχήμα 2.1.:	Σχηματική διάκριση της ανοδικής εργοδιάβρωσης και της καθοδικά ευαίσθητης ψαθυροποίησης υδρογόνου.....	14
Σχήμα 3.1.:	Χρήση της Gaussian Συνάρτησης Λάθους στη διάχυση.....	18
Εικόνα 4.1.:	Shimadzu Gas Chromatography GC 14B.....	23
Πίνακας 6.1.:	Πίνακας καταγραφής των δεδομένων για τα πειράματα της 1 ^η σειράς μετρήσεων.....	29
Πίνακας 6.2.:	Πίνακας καταγραφής της συνολικής εκλυόμενης ποσότητας υδρογόνου συναρτήσει του χρόνου διάβρωσης για τα πειράματα της 1 ^η σειράς μετρήσεων.....	30
Διάγραμμα 6.1α.:	Γραφική παράσταση των ppm του εκλυόμενου υδρογόνου συναρτήσει της θερμοκρασίας για διαφόρους χρόνους διάβρωσης.....	31α
Διάγραμμα 6.1β.:	Γραφική παράσταση των ppm του εκλυόμενου υδρογόνου συναρτήσει της θερμοκρασίας για χρόνους διάβρωσης 0, 1, 2, 4, 8, 12, 48, 72, 96, 120 ώρες (ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ ΤΟΥ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΟΣ 6.1α).....	31β
Διάγραμμα 6.2.:	Γραφική παράσταση της συνολικής ποσότητας του εκλυόμενου υδρογόνου /gδοκίμιου για διαφόρους χρόνους διάβρωσης.....	32
Πίνακας 6.3.:	Πίνακας καταγραφής των δεδομένων για τα πειράματα της 2 ^η σειράς μετρήσεων.....	34
Πίνακας 6.4.:	Πίνακας καταγραφής της συνολικής εκλυόμενης ποσότητας υδρογόνου συναρτήσει του βάθους στίλβωσης στον χρόνο διάβρωσης των 4 ωρών για τα πειράματα της 2 ^η σειράς μετρήσεων.....	35
Διάγραμμα 6.3.:	Γραφική παράσταση των ppm του εκλυόμενου υδρογόνου συναρτήσει της θερμοκρασίας για διάβρωση 4 ωρών και στίλβωση των δοκιμίων σε διάφορα βάθη.....	36
Διάγραμμα 6.4.:	Γραφική παράσταση της συνολικής ποσότητας του εκλυόμενου υδρογόνου /gδοκίμιου ως προς το βάθος στίλβωσης (για διάβρωση 4ωρών).....	37

Διάγραμμα 6.5.: Διάγραμμα των λαμβανομένων τιμών θερμοκρασίας – χρόνου για όλα τα διεξαχθέντα πειράματα.....	39
Σχήμα 6.1.: Γραφική παράσταση της επιτευχθείσας θερμοκρασίας στον φούρνο ($^{\circ}\text{C}$) ως προς τον χρόνο λειτουργίας του που αντιστοιχεί στην ένδειξη $\frac{3}{4}$ της διαβάθμισης 1 του θερμοστάτη του.....	40
Πίνακας 6.5.: Ρυθμός θερμοκρασιακής αύξησης του φούρνου κατά τη χρωματογραφική διαδικασία που αντιστοιχεί στην ένδειξη $\frac{3}{4}$ της διαβάθμισης 1 του θερμοστάτη του.....	41

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΟΥ – ΑΕΡΟΠΟΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥΣ

1.1 Αλουμίνιο

Ένα από τα σημαντικότερα και σχετικά νέα μεταλλικά υλικά της βιομηχανικής και μεταβιομηχανικής εποχής με ευρύ φάσμα εφαρμογών και χρήσεων σε πλείστους τομείς είναι το αλουμίνιο. Ανακαλύφθηκε πριν 160 χρόνια και άρχισε να παράγεται σε βιομηχανική κλίμακα μόλις πριν από 100 χρόνια από ορυκτό βωξίτη.

Το αργίλιο, σαν χημικό στοιχείο, είναι το 3ο σε περιεκτικότητα στο γήινο περιβάλλον, μετά το οξυγόνο και το πυρίτιο. Η σχετικά όψιμη ανακάλυψη του οφείλεται στη μεγάλη χημική του συνάφεια με άλλα στοιχεία. Έτσι, το αλουμίνιο υπάρχει σχεδόν παντού στη φύση, αλλά "κλειδωμένο" σε χημικές ενώσεις με μεγάλη χημική ευστάθεια. Η χρήση, ωστόσο, αρκετών από τις χημικές του ενώσεις, είναι ιστορικά αποδεδειγμένη για την Αίγυπτο και τη Βαβυλώνα.

1.2 Ιδιότητες αλουμινίου

Το έχουν ονομάσει "μαγικό" μέταλλο, "θαυματοουργό" μέταλλο, λόγω του εξαιρετικά μεγάλου εύρους δυνατοτήτων, ιδιοτήτων, φυσικών, χημικών και μηχανικών χαρακτηριστικών που επιδεικνύουν τα τόσα κράματά του. Συνοπτικά :

- Χαμηλό ειδικό βάρος. Μόλις το 1/3 εκείνου του σιδήρου.
- Διαμορφώνεται, ελάσσεται, εξελάσσεται, διελάσσεται, συγκολλάται, συνεπώς αποτελεί ιδανικό μέταλλο κατασκευών. Το μέτρο ελαστικότητας του (70.000 MPa) είναι 3 φορές χαμηλότερο από εκείνο του σιδήρου. Σε δεδομένη κατάσταση φόρτισης, μία κατασκευή από αλουμίνιο παρουσιάζει 3 φορές μεγαλύτερη ελαστική επιμήκυνση απ' ό,τι μία σιδερένια.
- Το αλουμίνιο και τα περισσότερα κράματά του είναι ανθεκτικό έως πολύ ανθεκτικό σε πολλές μορφές διάβρωσης. Λόγω της μεγάλης χημικής συνάφειας με το οξυγόνο, η φυσική επιφάνεια του μετάλλου είναι μόνιμα καλυμμένη με στρώμα οξειδίου του αργιλίου, που αποτελεί ένα πολύ αποτελεσματικό εμπόδιο εξάπλωσης της διάβρωσης. Αυτή η ιδιότητα, το κάνει δημοφιλές στη Δόμηση, στη Ναυπηγική και στη γενικότερη βιομηχανία κατασκευής μεταφορικών μέσων. Το μειωμένο έως μηδενικό κόστος συντηρήσεως σε συνδυασμό με το χαμηλό ειδικό βάρος επηρεάζουν θετικά την επιλογή του αλουμινίου για διάφορες χρήσεις.

- Το αλουμίνιο είναι πολύ καλός αγωγός του ηλεκτρισμού .
- Δεν μαγνητίζεται και δεν καίγεται, ιδιότητες που θεωρούνται πολύ ουσιώδεις για ειδικές εφαρμογές, όπως Τεχνολογία Ηλεκτρονικών και κατασκευές θαλάσσης (πλατφόρμες άντλησης πετρελαίου).
- Δεν είναι τοξικό, είναι αδιαπέραστο για διάφορα περιβάλλοντα μέσα, ιδιότητες που το καθιέρωσαν ως βασική πρώτη ύλη για τις συσκευασίες γενικά, αλλά και τις εύκαμπτες συσκευασίες τροφίμων.
- Έχει υψηλή ανακλαστικότητα, πολύ καλή θερμική αγωγιμότητα (σχεδόν διπλάσια του σιδήρου). Οι ιδιότητες αυτές είναι πολύ χρήσιμες στη δόμηση και στις μονώσεις.

1.3 Κράματα αλουμινίου

Τα στοιχεία που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των τυπικών βιομηχανικών κραμάτων αλουμινίου είναι :

1. Ο Χαλκός (Cu)
2. Το Μαγγάνιο (Mn)
3. Το Πυρίτιο (Si)
4. Το Μαγνήσιο (Mg)
5. Ο Ψευδάργυρος (Zn)
6. Ο Σίδηρος (Fe)

Γενικά, για τη συνήθη παραγωγή των κραμάτων αλουμινίου, ακολουθείται η μεθοδολογία της τήξης, της κραματοποίησης με προσθήκη στοιχείων και της χύτευσης.

Το παραγόμενο διεθνώς αλουμίνιο, χωρίζεται σε 2 μεγάλες κατηγορίες:

A. Το αλουμίνιο κατεργασίας (wrought) που με έλαση ή διέλαση ή άλλη μηχανική κατεργασία οδηγεί στα τελικά προϊόντα. Ο κύριος ρόλος των προσθηκών είναι η ενίσχυση της σκληρότητας (αντοχής σε θραύση). Η κραματοποίηση του αλουμινίου με άλλα στοιχεία γίνεται για να βελτιωθούν τα μηχανικά χαρακτηριστικά (αντοχή σε θραύση, επιμήκυνση). Η κραματοποίηση επηρεάζει άμεσα την αντοχή του κράματος στη διάβρωση.

B. Το χυτό αλουμίνιο, που χρησιμοποιείται για την κατευθείαν παραγωγή τεμαχίων τελικών προϊόντων. Η κατηγορία αυτή χρησιμοποιεί μεγαλύτερο ποσοστό προσθηκών από την προηγούμενη με βασικότερο στόχο την ευκολότερη χύτευση της τελικής μορφής.

ΧΡΗΣΤΙΑΟΥ ΣΤΥΛΙΑΝΗ

Η συνολική κατανάλωση αλουμινίου (κατεργασίας και χύτευσης) στην Ευρώπη για το 2000 εκτιμήθηκε σε 7,8 εκατομμύρια τόνους, ενώ οι επί μέρους καταναλώσεις ήταν:

1. ΓΙΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ(wrought) :

Έλαση:3,2 ΕΚΑΤΟΜΜΥΡΙΑ ΤΟΝΟΙ.

Διέλαση: 2,4 ΕΚΑΤΟΜΜΥΡΙΑ ΤΟΝΟΙ

2. ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ ΧΥΤΕΥΣΕΩΣ (ΧΥΤΟΠΡΕΣΣΕΣ) :

2,2 ΕΚΑΤΟΜΜΥΡΙΑ ΤΟΝΟΙ.

Οι τομείς εφαρμογών όπου μοιράσθηκε η παραπάνω κατανάλωση ήταν:

- Δόμηση
- Αυτοκινητοβιομηχανία, ναυπηγική, αεροναυπηγική, κατασκευή τρένων και χρήση σε μεγάλα έργα υποδομής (γέφυρες, φορείς κατασκευών, πλατφόρμες άντλησης πετρελαίου, πυλώνες σήμανσης αυτοκινητοδρόμων, κλπ.)
- Συσκευασία
- Βιομηχανικές και τεχνικές εφαρμογές
- Γενικές κατασκευές
- Ειδικά καταναλωτικά αγαθά
- Ηλεκτρολογικές εφαρμογές
- Διάφορες χρήσεις

Η καλύτερη εκμετάλλευση των πολύ αξιόλογων ιδιοτήτων του αλουμινίου οδήγησε στη παραγωγή των εμπορικά ανεπτυγμένων σήμερα κραμάτων αλουμινίου, που το καθένα έχει τονισμένες κάποιες ομάδες ιδιοτήτων.

Για την κατηγοριοποίηση των κραμάτων (που ποικίλουν ως προς την ποιοτική και ποσοτική σύστασή τους) υπάρχουν πολλοί κώδικες που αντιμετωπίζουν το πρόβλημα της ονομασίας τους.

Σύμφωνα με το AA (Aluminium Assosiation) χρησιμοποιείται ένα σύστημα αρίθμησης τους με τέσσερα ψηφία. Τα κράματα αλουμινίου που αφορούν το αλουμίνιο κατεργασίας (έλαση - διέλαση) τυποποιούνται διεθνώς - ανάλογα με τα βασικά στοιχεία κραματοποίησης - στις εξής σειρές όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

ΣΕΙΡΕΣ ΚΡΑΜΑΤΩΝ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ
1XXX	Κράματα με περιεκτικότητα σε αλουμίνιο πάνω από 99%. (εμπορικά καθαρό αλουμίνιο)	Η αντίσταση στη διάβρωση της σειράς 1000 είναι πολύ καλή
2XXX	Κράματα αλουμινίου - χαλκού.	Έχουν τονισμένη τη μηχανική αντοχή (σκληρότητα) και γι αυτό προτιμώνται στις κατασκευές. Η ευαισθησία όμως των κραμάτων αυτών στη διάβρωση είναι σημαντική και γι αυτό απαιτείται ιδιαίτερη προστασία, όταν χρησιμοποιούνται σε επιθετικό περιβάλλον.
3XXX	Κράματα αλουμινίου - μαγγανίου.	
4XXX	Κράματα αλουμινίου - πυριτίου.	
5XXX	Κράματα αλουμινίου - μαγνησίου.	Έχουν ακόμη καλύτερη αντοχή στη διάβρωση από τη σειρά 6000 και γι αυτό είναι το κύριο εργαλείο της ναυπηγικής βιομηχανίας.
6XXX	Κράματα αλουμινίου - μαγνησίου - πυριτίου.	Είναι η πλέον κοινή σειρά κραμάτων διελάσεως με καλή αντοχή στη διάβρωση. Χρησιμοποιούνται ευρύτατα στις κατασκευές.
7XXX	Κράματα αλουμινίου - ψευδαργύρου - μαγνησίου.	Είναι κράματα υψηλής μηχανικής αντοχής (σκληρότητας), με ευαισθησία στη διάβρωση. Απαιτούν ιδιαίτερη προστασία
8XXX	Διάφορα κράματα αλουμινίου (λιθίου, σιδηρούχα, κ.α.)	

Πίνακας 1.1.: Σειρές κραμάτων αλουμινίου [8]

Τα κράματα που περιλαμβάνει κάθε σειρά, τυποποιούνται ονοματολογικά με διαφοροποίηση του 2ου /3ου / και 4ου ψηφίου της σειράς (π.χ. 1050 ή 1233).

Το δεύτερο ψηφίο του τετραψηφίου αριθμού υποδεικνύει την τροποποίηση του κράματος. Αν ο αριθμός είναι το 0 το κράμα έχει την αρχική του μορφή, ενώ αν είναι κάποιος από τους αριθμούς 1 έως 9, τότε το κράμα έχει υποστεί κάποια τροποποίηση. Τα δυο τελευταία ψηφία χρησιμεύουν στην ταυτοποίηση του κράματος από τα υπόλοιπα της σειράς στην οποία ανήκει. [8]

Ταξινόμηση των κραμάτων κατεργασίας αλουμινίου (wrought)

Το κάθε κράμα χαρακτηρίζεται από έναν αριθμό τεσσάρων ψηφίων. Το πρώτο ψηφίο υποδεικνύει την γενική ομάδα στην οποία ανήκει το κράμα. Το δεύτερο ψηφίο δείχνει τις τροποποιήσεις του αρχικού κράματος ή όρια προσμίξεων (impurity limits). Τα δύο τελευταία ψηφία προσδιορίζουν το κράμα ή δείχνουν την καθαρότητα σε αλουμίνιο.

Προσδιορισμός ελαστικότητας

Μετά τον τετραψήφιο αριθμό ακολουθούν συνδυασμοί γραμμάτων και αριθμών που προσδιορίζουν περισσότερο τα χαρακτηριστικά του κράματος.

Βασικοί δείκτες προσδιορισμού της ελαστικότητας

- | | |
|----------|---|
| F | Το κράμα είναι όπως κατασκευάστηκε (δεν γίνεται προσπάθεια αλλαγής της σκληρότητας του) |
| H | Η εργοσκήρυνση του κράματος γίνεται με αναμόρφωση θερμοκρασία δωματίου |
| T | Η σκλήρυνση του κράματος γίνεται με γήρανση μετά από θερμική επεξεργασία |
| O | Επεξεργασία ενός σκληρού κράματος για να έρθει σε μαλακότερη κατάσταση |
| W | Το κράμα θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία (500-550°C) όπου γίνεται ένα στερεό διάλυμα μιας φάσης και στη συνέχεια ψύχεται με γρήγορο ρυθμό (quenching), έτσι ώστε να μην σχηματίζεται δεύτερη φάση. Η κατάσταση αυτή (W) είναι ασταθής. |

Οι παραπάνω συνθήκες εργοσκήρυνσης και θερμοσκήρυνσης υποδιαίρονται σε περαιτέρω υποκατηγορίες σύμφωνα με τον βαθμό της εργοσκήρυνσης και του τύπου της θερμοσκήρυνσης (γήρανση). Οι υποκατηγορίες για την εργοσκήρυνση αναφέρονται στον Πίνακα 1.2 ενώ οι αντίστοιχες για την θερμοσκήρυνση αναφέρονται στον Πίνακα 1.3.

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΑ	ΕΞΗΓΗΣΗ
H1x	Το κράμα έχει υποστεί μόνο εργοσκλήρυνση, τον βαθμό της οποίας, δείχνει το δεύτερο ψηφίο.
H2x	Το κράμα έχει υποστεί εργοσκλήρυνση και μερική θερμοσκλήρυνση. Το δεύτερο ψηφίο υποδεικνύει τον βαθμό στον οποίο πραγματοποιείται η δεύτερη επεξεργασία σε ένα κράμα ψυχρής έλασης
H3x	Το κράμα έχει υποστεί εργοσκλήρυνση και σταθεροποίηση. Το δεύτερο ψηφίο υποδεικνύει τον βαθμό εργοσκλήρυνσης που έχει τελικά το κράμα μετά την σταθεροποίηση. Οι μηχανικές ιδιότητες του κράματος σταθεροποιούνται είτε με χαμηλής θερμοκρασίας θερμική επεξεργασία είτε προκύπτουν σαν θερμικό αποτέλεσμα εξαιτίας της κατασκευής του.

Πίνακας 1.2.: Υποκατηγορίες εργοσκλήρυνσης κραμάτων

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΑ	ΕΞΗΓΗΣΗ
T1	Το κράμα ψύχεται από μια κατάσταση υψηλής θερμοκρασίας και υφίσταται φυσική γήρανση, μέχρι να φτάσει σε πλήρως σταθερή κατάσταση.
T2	Το κράμα ψύχεται από μια κατάσταση διαμόρφωσης υψηλής θερμοκρασίας, υφίσταται ψυχρή επεξεργασία και ακολούθως φυσική γήρανση, μέχρι να φτάσει σε πλήρως σταθερή κατάσταση.
T3	Το κράμα υφίσταται επεξεργασία W, ψυχρή επεξεργασία και στο τέλος φυσική γήρανση, μέχρι να φτάσει σε πλήρως σταθερή κατάσταση.
T4	Το κράμα υφίσταται επεξεργασία W και μετά φυσική γήρανση μέχρι να φτάσει σε πλήρως σταθερή κατάσταση.
T5	Το κράμα ψύχεται από μια κατάσταση διαμόρφωσης υψηλής θερμοκρασίας και υφίσταται τεχνητή γήρανση.
T6	Το κράμα υφίσταται επεξεργασία W και μετά τεχνητή γήρανση. Η διαδικασία γήρανσης συνήθως συνεχίζεται μέχρι να επιτευχθεί η μέγιστη ή περίπου η μέγιστη αντοχή.
T7	Το κράμα υφίσταται επεξεργασία W και μετά υπεργήρανση.
T8	Το κράμα υφίσταται επεξεργασία W, ακολουθεί ψυχρή επεξεργασία και στο τέλος τεχνητή γήρανση.
T9	Το κράμα υφίσταται επεξεργασία W, ακολουθεί τεχνητή γήρανση και στο τέλος ψυχρή επεξεργασία
T10	Το κράμα ψύχεται από μια κατάσταση διαμόρφωσης υψηλής θερμοκρασίας, υφίσταται ψυχρή επεξεργασία και στο τέλος τεχνητή γήρανση,

Πίνακας 1.3.: Υποκατηγορίες θερμοσκληρυνσης κραμάτων [8]

1.4 Αεροπορικές εφαρμογές των κραμάτων - Διάβρωση και ψαθυροποίηση υδρογόνου αεροπορικών κραμάτων αλουμινίου.

Τα κράματα αλουμινίου ανήκουν στην κατηγορία των Σύνθετων Υλικών Μεταλλικής Μήτρας (Metallic Matrix Composites, MMC) και συγκεκριμένα μήτρας αλουμινίου, τα οποία παρέχουν τις απαιτούμενες ιδιότητες για τις αεροπορικές εφαρμογές.

Τα κράματα αλουμινίου των σειρών 2xxx, 7xxx και 8xxx χρησιμοποιούνται ευρέως στις αεροπορικές κατασκευές λόγω των υψηλών ειδικών ιδιοτήτων τους, την υψηλή δυσθραυστότητα και την καλή αντοχή τους σε διάβρωση.

Μεγάλο πρόβλημα στις αεροπορικές κατασκευές αποτελεί η υποβάθμιση της δομικής ακεραιότητας των μεταλλικών μερών τους λόγω διάβρωσης. Το πρόβλημα είναι ιδιαίτερος έντονο όταν οι διεργασίες της διάβρωσης λαμβάνουν χώρα υπό την έντονη εξάσκηση μηχανικών φορτίων (στατικών ή δυναμικών) ή όταν καθίσταται ευνοϊκή η ενεργοποίηση άλλων διεργασιών όπως π.χ. αυτή της δέσμευσης υδρογόνου στο υλικό. Η συνέργια διάβρωσης / κόπωσης και η παγίδευση υδρογόνου, αποτελεί σήμερα ένα από τα σπουδαιότερα αλλά και πλέον δισεπίλυτα τεχνολογικά προβλήματα.

1.5 Αεροπορικό κράμα αλουμινίου 6013

Το μελετούμενο κράμα αλουμινίου είναι το 6013 – T6. Η μικροσκοπική ανάλυση της μικροδομής του δείχνει ότι ανήκει στο τριφασικό κραματικό σύστημα Al-Mg-Si με : Mg έως 0,95%, Si 0,25%, Fe 0,50%, Cu 0,9%, Mn 0,35% και Ti 0,10%. Στις περισσότερες περιπτώσεις, το Mg και το Si περιέχονται στο κράμα σε ποσότητες που ονομαστικά συνδυάζονται για να σχηματίσουν μετασταθείς φάσεις του διαμεταλλικού συστατικού Mg_2Si , αν και μπορεί το πυρίτιο να είναι σε περίσσεια σε σχέση με την ποσότητα που απαιτείται για τον σχηματισμό του παραπάνω συστατικού.

Η φάση του Mg_2Si παρέχει την βάση για την διαδικασία σκλήρυνσης μέσω καθίζησης. Αν και είναι ένα ιονικό συστατικό (ανοδικό στην μήτρα και προσβάλλεται εύκολα σε ισχυρά όξινα περιβάλλοντα), έχει μικρή επίδραση στο δυναμικό του ηλεκτροδίου. Όμως η αντίσταση στην περικρυσταλλική διάβρωση μειώνεται όταν ο λόγος μαγνησίου προς πυρίτιο είναι σημαντικά διαφορετικός από αυτόν που απαιτείται για τον σχηματισμό του Mg_2Si , ή όταν είναι παρούσα σημαντική συγκέντρωση καθοδικών ακαθαρσιών.

Τα περισσότερα από τα κράματα της σειράς 8xxx περιέχουν μαγγάνιο ή χρώμιο για αύξηση της αντοχής τους και για τον έλεγχο του μεγέθους των κόκκων. Επίσης ο χαλκός αυξάνει την αντοχή των κραμάτων αυτών, αλλά όταν περιέχεται σε ποσότητες μεγαλύτερες από 0,5%, μειώνεται η αντοχή στην διάβρωση.

Τα κράματα αυτή της σειράς ακολουθούν την παρακάτω σειρά καθίζησης:
 $GPS(rods) \rightarrow \beta'(rods) \rightarrow \theta' \rightarrow \beta(Mg_2Si) (plates)$.

Στη διαδικασία σκλήρυνσης μέσω καθίζησης οφείλονται οι μηχανικές ιδιότητες του συγκεκριμένου κράματος. Αφού δεν παρατηρούνται coherency strains στις GP ζώνες ή β' μεταβολή στα στάδια καθίζησης, η αύξηση της αντοχής των κραμάτων Al- Mg_2Si οφείλεται στην αυξανόμενη ενέργεια που απαιτείται για να σπάσουν οι δεσμοί Mg και Si. [8],[10].

2. ΔΙΑΒΡΩΣΗ

2.1 Διάβρωση αλουμινίου

Το αλουμίνιο δεν σκουριάζει, αλλά έχοντας μεγάλη χημική συνάφεια προς το οξυγόνο, ενώνεται άμεσα με αυτό -στο ελεύθερο περιβάλλον- παράγοντας στρώμα τριοξειδίου του αλουμινίου στην ελεύθερη επιφάνεια του μετάλλου. Το στρώμα αυτό, πάχους ελαχίστου (μεταξύ 50 και 100 Angstrom) είναι φυσικοχημικά ανθεκτικό σε ένα ευρύ φάσμα δραστηριότητας περιβάλλοντος. Η αντοχή του επιφανειακού στρώματος οξειδίου, είναι πολύ καλή για περιβάλλοντα με pH μεταξύ 4 και 8, δηλαδή στο μέσο όξινο περιβάλλον, όπου και η ανθεκτικότητα στη διάβρωση του μετάλλου είναι πολύ καλή.

Κάτω από pH 4 και πάνω από 8, η μεν όξινη αντίδραση οδηγεί σε Al^{3+} ιόντα, ενώ η αλκαλική σχηματίζει AlO_2 . Το υγρό περιβάλλον θεωρείται εξαιρετικά υποβοηθητικό για τη λειτουργία της χημείας της διάβρωσης.

Οι γενικές χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε διάβρωση παρουσία υγρασίας, είναι:

1. ΟΞΕΙΔΩΣΗ: (Ανοδική αντίδραση) : $Al = (Al^{3+}) + 3e$

2. ΑΝΑΓΩΓΗ: (Καθοδική αντίδραση) : $(H^+) + e = \frac{1}{2} H_2$

Γενικά η διάβρωση μπορεί να είναι αργή ή γρήγορη

Η διάβρωση των μετάλλων προκαλείται από τα περιβάλλοντα, που πρακτικά όλα είναι διαβρωτικά σε μικρό ή μεγάλο βαθμό (αέρας, ατμοσφαιρική υγρασία, θαλασσινό νερό καθώς και πολλές ανόργανες ενώσεις).

Η αντοχή των μετάλλων στη διάβρωση εξαρτάται από ηλεκτροχημικούς, φυσικοχημικούς, θερμοδυναμικούς και μεταλλουργικούς παράγοντες. Η θερμοδυναμική και η ηλεκτροχημεία έχουν μεγάλη σημασία στην κατανόηση και στον έλεγχο της διάβρωσης. Η μελέτη της θερμοδυναμικής και οι υπολογισμοί της δείχνουν την αν είναι θεωρητικά πιθανή η διάβρωση καθώς και την αυθόρμητη κατεύθυνση της αντίδρασης. Οι μεταλλουργικοί παράγοντες (μεταλλουργική δομή ενός κράματος) έχουν συχνά αποφασιστική επίδραση στην αντοχή στην διάβρωση. Η φυσικοχημεία είναι χρήσιμη στην κατανόηση των μηχανισμών των αντιδράσεων της διάβρωσης.[4]

2.2 Τύποι διάβρωσης αλουμινίου – μέθοδοι προστασίας των κραμάτων αλουμινίου από τη διάβρωση

Οι συνηθέστεροι τύποι διάβρωσης του αλουμινίου, είναι :

A. Ομοιόμορφη προσβολή (Uniform or General Attack)

Είναι η πιο συνήθης μορφή διάβρωσης, όπου η εκτιθέμενη επιφάνεια του μετάλλου προσβάλλεται στον ίδιο βαθμό από το διαβρωτικό περιβάλλον. Η ομοιόμορφη προσβολή, είναι δυνατόν να αποφευχθεί με διάφορες μεθόδους, από τις οποίες οι πιο σημαντικές είναι:

- Ανοδίωση
- Χρωμάτωση
- Καθοδική προστασία (π.χ. ανόδιο ψευδαργύρου).

B. Γαλβανική διάβρωση (Galvanic or Two-Metal Corrosion)

Αυτή η μορφή προσβολής συμβαίνει όταν δύο αγωγοί διαφορετικής χημικής σύνθεσης (και σε απόσταση μεταξύ τους στον πίνακα ηλεκτροθετικότητας) ενώνονται ευρισκόμενοι μέσα σε διαβρωτικό ή αγώγιμο υγρό φορέα. Είναι από τις πιο δραστικές μορφές διάβρωσης, διότι επικεντρώνεται πάνω στο λιγότερο "ευγενές" μέταλλο από τα δύο σε επαφή, στην περιοχή και μόνο της διεπαφής των μετάλλων. Η κόλληση δυο κραμάτων αλουμινίου με τη μέθοδο brazing (ή και άλλο τύπο συγκόλλησης) παρέχει έδαφος για ανάπτυξη γαλβανικής διάβρωσης. Όταν το αλουμίνιο είναι σε επαφή με χαλκό, μπρούτζο ή σίδηρο σε υγρό περιβάλλον, συμβαίνει γαλβανική διάβρωση σε διάφορους βαθμούς.

Η Γαλβανική ή Διμεταλλική προσβολή αποφεύγεται όταν χρησιμοποιούνται μέταλλα με μικρή διαφορά ηλεκτροθετικότητας. Αυτό επιτυγχάνεται με κατάλληλο σχεδιασμό της κατασκευής καθώς και χρήση μονωτικών υλικών εφόσον είναι απαραίτητο.

Ακολουθεί πίνακας με τη σειρά ηλεκτροθετικότητας, ώστε να αποφεύγεται κατά το δυνατόν η επαφή των μετάλλων με σημαντική διαφορά. [7]

ΜΕΤΑΛΛΟ Η΄ ΚΡΑΜΑ	MV
Χρυσός	(+) 1000
Ανοξειδωτο Ατσάλι 18/8	(+) 850
Υδράργυρος	(+) 750
Ασήμι	(+) 700 έως (+) 800
Χαλκός	(+) 550
Μπρούντζος	(+) 500
Νικέλιο (7075 T6)	(+) 480
Κασσίτερος	(+) 300
Μόλυβδος	(+) 150 έως (+) 180
Al-Cu-Mg (2024 T6)	(+) 100
Σίδηρος	(+) 100
Χυτό AlSi 12	(+) 30 έως (+) 60
Κάδμιο	0 έως (+) 20
Al-Mn (3003)	(+) 10 έως (+) 20
Al-Mg-Si 1 (6082)	0 έως (+) 10
Αλουμίνιο 99,5%	0
Al-Mg-Mn (3004)	(-) 10 έως 0
Al-Zn-Mg-Cu	(-) 20 έως (-) 10
Al-Mg (5754)	(-) 30 έως (-) 20
Al-Zn (7072)	-150
Ψευδάργυρος	-300
Μαγνήσιο	-850

Πίνακας 2.1.: Σειρά ηλεκτροθετικότητας μετάλλων και κραμάτων σε σχέση με καθαρό αλουμίνιο (ονομαστικές τιμές σε mV συγκρινόμενες με εκείνες που αντιστοιχούν σε αλουμίνιο 99,5 % καθαρότητα εμβαπτισμένο σε διάλυμα NaCl)

Γ. Διάβρωση κοιλοτήτων (Crevice or Deposit or Gasket Corrosion)

Είναι έντονη τοπική διάβρωση, στην οποία οι κοιλότητες μπορεί να έχουν από μικρή έως σημαντική έκταση. Οι αιτίες δημιουργίας αυτής της διάβρωσης είναι πολλαπλές, με κυρίαρχη τη δημιουργία οξέων μέσα σε κοιλότητες, που όμως δεν αερίζονται, ενώ παράλληλα συσσωρεύουν και αρκετή βρωμιά. Το περιβάλλον υγρασίας θεωρείται και εδώ απαραίτητο για την ανάπτυξη και διάδοση της διάβρωσης.

Δ. Μικρο-διάβρωση (Pitting)

Η μικρο-διάβρωση είναι μία μορφή εντοπισμένης διάβρωσης, που εμφανίζεται σαν νέφος πολλών μικρών σκουρόχρωμων στίγμάτων στην επιφάνεια. Τα στίγματα αυτά έχουν μικρές εσοχές, γεμάτες με οξείδια. Τα τοιχώματα των εσοχών - σε μεγέθυνση μικροσκοπίου - φαίνονται να έχουν ανώμαλη επιφάνεια. Μερικές φορές η μικρο-διάβρωση (pitting) οδηγεί σε μορφές διάβρωσης κοιλοτήτων (crevice corrosion). Η υγρασία ή η συνεχής επαφή με επιθετικό υγρό περιβάλλον (NaCl) καθώς και κάποιοι μικροτραυματισμοί της επιφάνειας, καταλήγουν στη μικρο-διάβρωση.

Είναι γνωστό ότι η ελεύθερη επιφάνεια του αλουμινίου προστατεύεται γενικά σε ικανοποιητικό βαθμό από την ανάπτυξη του λεπτού στρώματος οξειδίου του αλουμινίου. Η παθητική αυτή προστασία λειτουργεί καλά σε περιβάλλον pH μεταξύ 4 και 8. Εάν για κάποιους λόγους, σε κάποια σημεία της επιφάνειας, ο βαθμός προστασίας είναι μικρότερος από την υπόλοιπη επιφάνεια, τότε επιθετικά ιόντα - π.χ. χλωριόντα - προσβάλλουν αυτά τα σημεία δημιουργώντας τις μικρές εσοχές. Στα τοιχώματα των εσοχών το μέταλλο αποσυντίθεται γρήγορα, προκαλώντας νέα εισροή χλωριόντων στην εσοχή. Έτσι, παρουσιάζεται υψηλή συγκέντρωση χλωριδίων αλουμινίου, με παράλληλη αύξηση ιόντων υδρογόνου λόγω υδρολύσεως. Το pitting είναι ίσως η συνηθέστερη μορφή οξείδωσης αλουμινίου. [7]

Ε. Περικρυσταλλική διάβρωση (Intergranular corrosion)

Συμβαίνει στα όρια των κόκκων του μετάλλου και οφείλεται στην ηλεκτροχημική προσβολή σωματιδίων κατακρημνίσεων (precipitations) στα όρια των κόκκων. Τα σωματίδια αυτά (χημικές ενώσεις αλουμινίου με μέταλλα όπως CuAl_2 , Mg_5Al_8 , Mg_2Si , MgZn_2) μπορεί να συμπεριφέρονται είτε ανοδικά ως προς τους τριγύρω κόκκους μετάλλου, είτε καθοδικά.

Το πόσο ευαίσθητο είναι ένα κράμα αλουμινίου σε περικρυσταλλική διάβρωση, εξαρτάται από την ποιότητα της κρυσταλλικής δομής του, που με τη σειρά της διαμορφώνεται

ΧΡΗΣΤΙΔΟΥ ΣΤΥΛΙΑΝΗ

από τη μεταλλουργική και θερμική ιστορία του μετάλλου. Κατάλληλες διεργασίες προστατεύουν το μέταλλο αυτού του είδους τη διάβρωση, που πλήττει συνήθως κράματα Al - Mg - Cu.

ΣΤ. Τριχοειδής διάβρωση (Filiform corrosion)

Μπορεί να θεωρηθεί μια ειδική περίπτωση της Διάβρωσης Κουλοτήτων (Crevice Corrosion). Έχει τριχοειδή μορφή και εμφανίζεται είτε κάτω από το πολύ λεπτό στρώμα οξειδίου παθητικής επιφανειακής αυτοπροστασίας, είτε κάτω από στρώμα επιφανειακής βαφής. Κυριότερα αίτια είναι η επιθετικότητα του περιβάλλοντος σε συνδυασμό με την ελλιπή προστασία (π.χ. χρωμάτωσης -προεπεξεργασίας). Η ζημία είναι κυρίως αισθητική (π.χ. στην περίπτωση μεγάλων επιφανειών εξωτερικών επικαλύψεων).

Ζ. Διάβρωση απολέπισης (exfoliation corrosion)

Συμβαίνει συνήθως στα θερμοσκληρυνόμενα κράματα Al - Mg - Cu και Al- Zn- Mg-Cu. Αναπτύσσεται κατά μήκος των ορίων των κόκκων (μπορεί να θεωρηθεί είδος περικρυσταλλικής διάβρωσης) σε κάποιο μικρό βάθος κάτω από την επιφάνεια του μετάλλου, προκαλώντας αποκόλληση - απολέπιση φυλλιδίων μετάλλου. Συνδέεται άμεσα με "κατευθυντικότητα" της κοκκομετρίας του κράματος. Όταν εφαρμόζονται διεργασίες παραγωγής που οδηγούν σε ισοτροπικό μέταλλο, τότε ο κίνδυνος ανάπτυξης της διάβρωσης απολέπισης απομακρύνεται σημαντικά.

Η προστασία των κραμάτων αλουμινίου από τη διάβρωση, επιτυγχάνεται με επιφανειακές επεξεργασίες και βαφές. Κλασική και αποτελεσματική μέθοδος προστασίας θεωρείται η ανοδίσωση, ενώ η χρωμάτωση και η υγρή ή ηλεκτροστατική βαφή έχουν επίσης θετικό αποτέλεσμα.

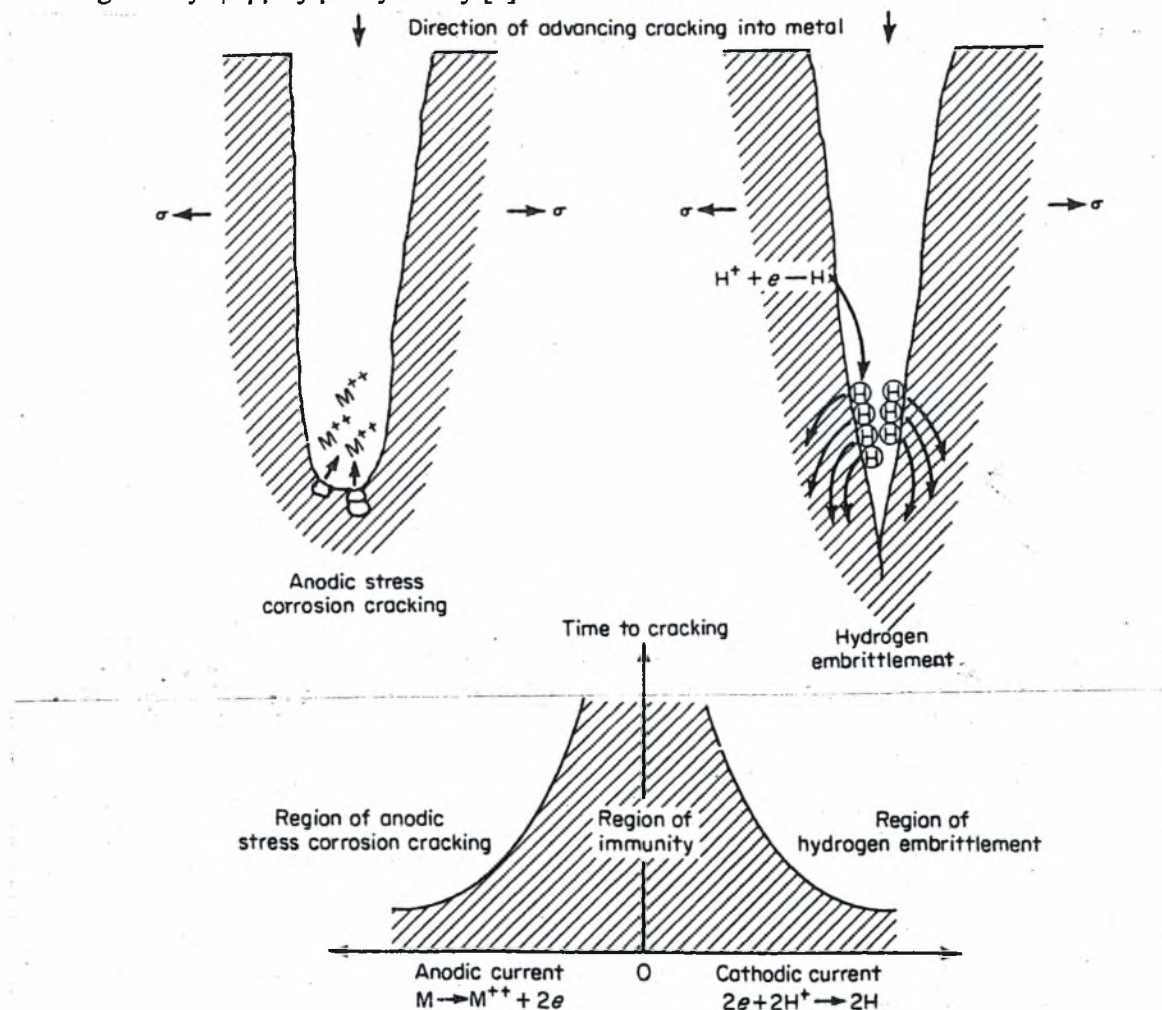
Η. Εργοδιάβρωση (stress corrosion cracking, SCC)

Η εργοδιάβρωση αναφέρεται στο cracking εξαιτίας της παρουσίας τάσεων και ειδικού διαβρωτικού μέσου. Η καθοδική προστασία είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος πρόληψης της εργοδιάβρωσης.

Η ψαθυροποίηση εξαιτίας του υδρογόνου (Hydrogen Embrittlement) ανήκει στους Μηχανισμούς Υδρογόνου (Hydrogen Mechanisms) που είναι ένας από τους SCC μηχανισμούς. Στην ψαθυροποίηση, το υδρογόνο συσσωρεύεται μέσα στο μέταλλο σε ρήγματα με αποτέλεσμα

προκαλείται επιτόπια εξασθένηση είτε με τη δημιουργία κενού χώρου είτε με ελάττωση των συνεκτικών δυνάμεων. Τα ρήγματα διαδίδονται με μηχανική θραύση της εξασθενημένης περιοχής.

Η αιτία της ψαθυροποίησης είναι η διείσδυση υδρογόνου σε ατομική μορφή μέσα στην δομή του μετάλλου. Η ψαθυροποίηση διαφοροποιείται από την εργοδιάβρωση από τις αλληλεπιδράσεις με τις εφαρμοζόμενες τάσεις. Όταν οι εφαρμοζόμενες τάσεις κάνουν το δοκίμιο περισσότερο ανοδικό και επιταχύνεται το cracking τότε το φαινόμενο θεωρείται ως εργοδιάβρωση, με την διαδικασία της ανοδικής διάλυσης να συνεισφέρει στην εξέλιξη του cracking. Αντιθέτως όταν το cracking επιταίνεται από τάσεις αντίθετης κατεύθυνσης, οι οποίες επιταχύνουν την εξέλιξη της αντίδρασης του υδρογόνου, τότε το φαινόμενο θεωρείται ως ψαθυροποίηση. Στο σχήμα που ακολουθεί συγκρίνονται τα δυο φαινόμενα ως προς τον τρόπο cracking και τις εφαρμοζόμενες τάσεις. [7]



Σχήμα 2.1.: Σχηματική διάκριση της ανοδικής εργοδιάβρωσης και της καθοδικά ευαίσθητης ψαθυροποίησης υδρογόνου

Το φαινόμενο της ψαθυροποίησης υδρογόνου είναι γενικό και μπορεί να συγκεκριμενοποιηθεί περισσότερο. Αν η απορρόφηση οφείλεται στην επαφή με αέριο υδρογόνο, τότε το φαινόμενο ονομάζεται Hydrogen Stress Cracking. Αν η απορρόφηση υδρογόνου οφείλεται στην αντίδραση διάβρωσης τότε το φαινόμενο ονομάζεται SCC. Το cracking προκαλείται από την απορρόφηση λίγων ppm υδρογόνου.

Όταν το υδρογόνο είναι αρχικά παρών (πριν την χρήση), μπορεί να απομακρυνθεί με θέρμανση. Επίσης η τάση cracking του υδρογόνου, μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Υπάρχουν τουλάχιστον τρία είδη ψαθυροποίησης που παρατηρούνται στα διάφορα μέταλλα και κράματα.

- Περιβαλλοντική ψαθυροποίηση εξαιτίας του υδρογόνου (Hydrogen Environment Embrittlement, HEE)
- Μη αντιστρεπτή ψαθυροποίηση εξαιτίας του υδρογόνου (Irreversible Hydrogen Embrittlement (blistering))
- Αντιστρεπτή, εσωτερική ψαθυροποίηση εξαιτίας του υδρογόνου (Reversible, internal Hydrogen Embrittlement, IHE)

2.3 Διάβρωση κράματος αλουμινίου 6013

Τα κράματα της σειράς 6xxx γενικά είναι ανθεκτικά στην διάβρωση. Τα κράματα αυτής της σειράς είναι ανθεκτικά στην περικρυσταλλική διάβρωση, γιατί το Mg_2Si έχει περίπου το ίδιο δυναμικό με την μήτρα.

Όσο αναφορά τα είδη ψαθυροποίησης που έχουν παρατηρηθεί στα κράματα του αλουμινίου είναι κυρίως η μη αντιστρεπτή ψαθυροποίηση εξαιτίας του υδρογόνου (blistering) και η αντιστρεπτή, εσωτερική ψαθυροποίηση εξαιτίας του υδρογόνου (IHE). [7], [8]

2.4 Τρόποι διάβρωσης κραμάτων

Η διάβρωση που μπορεί να υποστεί ένα κράμα μπορεί να είναι φυσική ή εργαστηριακή.

Η φυσική διάβρωση προέρχεται από την έκθεση του κράματος σε περιβαλλοντικές συνθήκες τέτοιες που προκαλούν την έναρξη και ευνοούν την εξέλιξη της διάβρωσης. Η παραμονή ενός κράματος σε περιβάλλον με αυξημένες τιμές υγρασίας, ή ο τρόπος χρήσης του ή η συχνή και παρατεταμένη έκθεση στις διάφορες καιρικές συνθήκες προκαλεί αργά και σταθερά την διάβρωση του εκτιθέμενου κράματος. Είναι ένα φαινόμενο που δεν μπορεί να

ελεγχθεί και ρυθμιστεί η έναρξη, η ένταση και η διάρκειά του, απλά μπορεί να διαπιστωθεί ως φαινόμενο και να καταγραφούν τα στάδιά του.

Η εργαστηριακή διάβρωση είναι ένας ελεγχόμενος τρόπος διάβρωσης του κράματος τόσο ως προς την χρονική διάρκεια όσο και ως προς την έντασή της με σκοπό την εκτέλεση εργαστηριακών πειραμάτων και την εξαγωγή συμπερασμάτων. Πρόκειται για επιταχυνόμενη χρονικά διάβρωση (σε αντίθεση με τη φυσική διάβρωση) ενός μικρού τεμαχίου του κράματος (δοκιμίου), με την έκθεση σε κατάλληλο διαβρωτικό διάλυμα γνωστής σύστασης.

Με την διάβρωση αυτή μπορούν να ελεγχθούν διάφορες παράμετροι και συνθήκες τόσο ως προς την συμμετοχή τους σε κάποιο φαινόμενο όσο και προς τον βαθμό συμμετοχής τους σε αυτό. Διευκολύνει τον ερευνητή εξαιτίας της επαναληψιμότητας των πραγματοποιούμενων πειραμάτων και της δυνατότητας πραγματοποίησής τους κατά βούληση (είναι επιλογή του μελετητή η έναρξη, η χρονική διάρκεια και η λήξη της εργαστηριακής διάβρωσης), δίνει τη δυνατότητα χειρισμού μικρών διαστάσεων δοκιμίων των κραμάτων και επιλογής του διαβρωτικού διαλύματος.

Τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα και στους δυο τρόπους διάβρωσης είναι τα ίδια. Η εργαστηριακή διάβρωση είναι όμως μια υποβοηθούμενη διάβρωση ως προς τον χρόνο, τον τρόπο (ύπαρξη διαβρωτικού διαλύματος) και τον τόπο (εντός χώρου εργαστηρίου), που όμως έχει σκοπό να προκαλέσει τα ίδια φυσικοχημικά και δομικά αποτελέσματα στο μελετώμενο δοκίμιο με αυτά που θα είχε η φυσική διάβρωσή του σε πολλαπλάσιο χρόνο, με άλλο διαβρωτικό μέσο (φυσική υγρασία) κατά την παραμονή σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Η εργαστηριακή διάβρωση ουσιαστικά αναπτύχθηκε για την καλύτερη μελέτη της φυσικής διάβρωσης και για λόγους ευκολίας έχουν κωδικοποιηθεί τα διαβρωτικά διαλύματα ανάλογα με την σύσταση και την περιεκτικότητά τους.

3. ΔΙΑΧΥΣΗ

3.1 Εισαγωγή

Η διάχυση είναι ένας μηχανισμός με τον οποίο μπορεί να κινηθεί ύλη και να περάσει από μια φάση σε μια άλλη. Επειδή η κίνηση κάθε ατόμου ή σωματιδίου εμποδίζεται πάντα από γειτονικά άτομα ή σωματίδια, η κίνησή τους παρουσιάζεται σαν μια σειρά συγκρούσεων.

Επειδή η διάχυση γίνεται αυθόρμητα πάντοτε, θα πρέπει να θεωρηθεί σαν μια διεργασία που ελαττώνει την ελεύθερη ενέργεια ή μεγαλώνει την εντροπία.

3.2 Μαθηματική ανάλυση της διάχυσης

Ο Πρώτος Νόμος του Fick περιγράφει την συμπεριφορά της ροής, δηλαδή της ποσότητας του υλικού που περνάει από την μονάδα επιφάνειας που είναι κάθετη στην κατεύθυνση της ροής στην μονάδα του χρόνου και ισχύει σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης.

$$J_x = -D \frac{dC}{dx}$$

Όπου

J_x = η ροή των συστατικών καθώς μετακινούνται από μια αρχική υψηλή συγκέντρωση σε μια μικρότερη

D = Διαχυτότητα ή συντελεστής διάχυσης

$\frac{dC}{dx}$ = το gradient της συγκέντρωσης κατά τον άξονα της ροής των συστατικών.

Σε συνθήκες μη μόνιμης κατάστασης, εφαρμόζεται ο Δεύτερος Νόμος του Fick, όταν δηλαδή οι συγκεντρώσεις των διαχεομένων συστατικών αλλάζουν με τον χρόνο. Κάτω από αυτές τις μεταβατικές συνθήκες το gradient $\frac{dC}{dx}$ και συνεπώς η ροή J_x μεταβάλλεται με τον χρόνο. Αυτό εκφράζεται με την εξίσωση:

$$\frac{dC_x}{dt} = \frac{d}{dx} \left[D \frac{dC_x}{dx} \right]$$

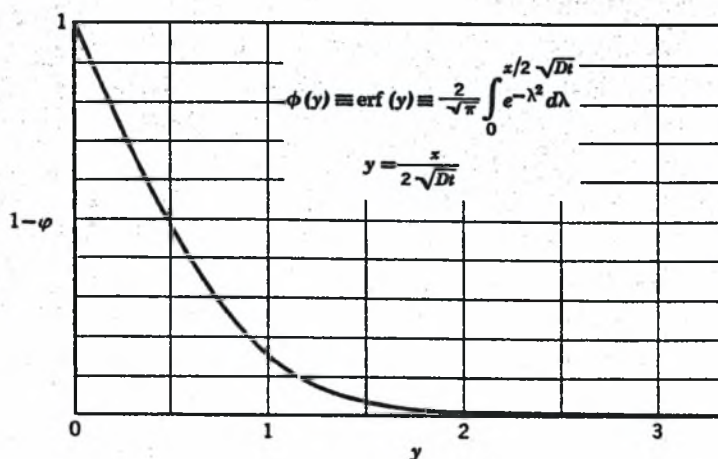
Ο Δεύτερος Νόμος του Fick, είναι πολύ χρήσιμος στην περιγραφή πολλών περιπτώσεων διάχυσης στερεά υλικά. [4]

Αν θεωρηθεί ένα στερεό υλικό με ημιάπειρες διαστάσεις, η συγκέντρωση του υλικού που διαχέεται C_x , αλλάζει με την απόσταση x , τον χρόνο t και την διαχυτότητα D . Αν η D δεν εξαρτάται από την συγκέντρωση, τότε ο Δεύτερος Νόμος του Fick μπορεί να γραφεί με την παρακάτω μορφή:

$$\frac{dC_x}{dt} = D \frac{d^2 C_x}{dx^2}$$

Η εξίσωση της λύσης της είναι $\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$, όπου η συνάρτηση $\phi(y)$

είναι η Gaussian Συνάρτηση Λάθους που οι τιμές της βρίσκονται σε μαθηματικούς πίνακες. Αν σχεδιαστεί η ποσότητα $1 - \phi(y)$ σαν συνάρτηση του y , προκύπτει το σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2.: Χρήση της Gaussian Συνάρτησης Λάθους στη διάχυση.

Η σπουδαιότητα της παραπάνω καμπύλης βρίσκεται στο γεγονός ότι συνδέει τις μεταβλητές απόσταση (x), χρόνο (t), διαχυτότητα (D) και συγκέντρωση (C). Όταν οι C_0 ($C = C_0$ για $t = 0$ και $0 < x < \infty$) και C_s ($C = C_s$ για $x = 0$ και $0 < t < \infty$) είναι γνωστές σε ένα υλικό με γνωστό D , τότε η C_x είναι συνάρτηση του όρου $\frac{x}{\sqrt{Dt}}$. [5]

3.3 Τύποι διάχυσης

Οι διάχυση μπορεί να πραγματοποιηθεί με διαφόρους τρόπους. Έτσι μπορεί να είναι διάχυση όγκου, συνοριακή διάχυση ή επιφανειακή διάχυση.

Η διάχυση όγκου λαμβάνει χώρα όταν ένα άτομο κινείται μέσα σε ένα στερεό κρυσταλλικό πλέγμα και βρίσκει μεγαλύτερα κινητικά εμπόδια συγκριτικά με την ίδια κίνηση σε μια υγρή ή αέρια φάση (μεγαλύτερη ενθαλπία ενεργοποίησης).

Η συνοριακή διάχυση έχει μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης από την διάχυση όγκου, γιατί αν κατά τη διάχυση σε ένα όγκο υλικού υπήρχε ένα σύνορο κόκκων, τα άτομα θα διαχέονταν ευκολότερα πάνω από αυτό το σύνορο αυτό παρά από την υπόλοιπη μάζα του υλικού. Η εξήγηση είναι ότι τα σύνορα των κόκκων έχουν μεγαλύτερο ποσό ενέργειας από ό,τι

το καθαρό πλέγμα. Συνεπώς η παρουσία του συνόρου μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης που χρειάζεται για να εξασφαλιστεί από οποιαδήποτε άλλη πηγή για να διαχυθεί ένα άτομο.

Η επιφανειακή διάχυση πραγματοποιείται όταν υπάρχει ρήγμα στο υλικό και μέσα από εκεί τα άτομα θα μεταφερθούν στο εσωτερικό του υλικού.

Η σχέση των ποσών ενέργειας που χρειάζονται αντίστοιχα για κάθε ένα από αυτούς τους τύπους διάχυσης, δίνεται από τη σχέση:

$$Q_{vol} > Q_{gb} > Q_{surf}$$

3.4 Διάχυση υδρογόνου

3.4.1 Γενικά

Οι αστοχίες πολλών μηχανολογικών κατασκευών εξαιτίας της επίδρασης της διάβρωσης πάνω στα υλικά κατασκευής τους (όταν είναι κράματα αλουμινίου) επέβαλλε την συστηματική μελέτη του φαινομένου. Η αιτία των αστοχιών εντοπίστηκε ότι είναι το υδρογόνο, η ποσότητα του οποίου μέσα στο αλουμίνιο καθορίζει, σε γενικές γραμμές, την συμπεριφορά του δοκιμίου.

3.4.2 Διάχυση υδρογόνου σε κράματα αλουμινίου

Ο τρόπος κίνησης του υδρογόνου μέσα στο υλικό είναι η διάχυση, χρησιμοποιώντας ως δρόμο τις γραμμοαταξίες. Συνεπώς όταν κινείται το υδρογόνο μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα οι γραμμοαταξίες λειτουργούν ως παγίδες υδρογόνου επειδή η δυναμική ενέργεια του υδρογόνου όταν κινείται στην γραμμοαταξία είναι χαμηλότερη από την αντίστοιχη κίνηση στο κρυσταλλικό πλέγμα. Παράλληλα όταν το υδρογόνο βρίσκεται πάνω στην γραμμοαταξία, αυτή λειτουργεί ως μονοπάτι διάχυσης.

Στην ψαθυροποίηση του υδρογόνου συμμετέχουν ενεργά και οι ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος, αφού οι γραμμοαταξίες λειτουργούν ως παγίδες υδρογόνου και το δεσμεύουν μέσα στο αλουμίνιο. Το υδρογόνο επίσης ψαθυροποιεί τα όρια των κόκκων. [5]

3.4.3 Θερμικές καταστάσεις υδρογόνου (παγίδες)

Το υδρογόνο -σε ατομική μορφή- δεσμεύεται στη δομή του δοκιμίου κατά την έκθεσή του σε διαβρωτικό περιβάλλον. Εισέρχεται μέσα στην μάζα του δοκιμίου κυρίως από την παράπλευρη επιφάνειά του, όπου παρατηρείται έντονη επιμήκυνση των κόκκων.

Χρησιμοποιείται η μέθοδος της θερμικής εκρόφησης του υδρογόνου (σε αδρανή ατμόσφαιρα) από την μάζα του διαβρωμένου δοκιμίου, για να επιτευχθεί η μέτρηση της προσροφημένης ποσότητάς του. Κατά την διαδικασία της εκρόφησης, αυξάνεται σταδιακά η

θερμοκρασία του δοκιμίου μέχρι τους 600°C , έτσι ώστε η πρόσθετη θερμική ενέργεια να συντελέσει στο σπάσιμο των δεσμών του υδρογόνου με το μέταλλο και τα άλλα κραματικά στοιχεία, με τα οποία είναι δυνατό να είναι δεσμευμένο.

Έχουν παρατηρηθεί τέσσερις κύριες θερμικά ενεργοποιούμενες καταστάσεις (παγίδες), την T1 (που θεωρείται αντιστρεπτή παγίδα), την T2 (στους 200°C), την T3 (στους 410°C) και την T4 (στους 500°C), οι οποίες θεωρούνται μη αντιστρεπτές. Οι παραπάνω καταστάσεις παγίδευσης σχετίζονται με σωματίδια παρεμβολής, πλεγματοτικές ατέλειες (γραμμοαταξίες, κενά) και με τα όρια των κόκκων του μελετώμενου κράματος.

Η πρώτη κορυφή που αντιπροσωπεύει την 1^η παγίδα (T1), εμφανίζεται στους $90-100^{\circ}\text{C}$. Απελευθερώνει συνέχεια υδρογόνο (όχι μόνο όταν προσεγγιστεί η προαναφερθείσα θερμοκρασιακή περιοχή) και αποτελεί μια αντιστρεπτή παγίδα. Στην παγίδα αυτή χρειάζεται πολύ μικρή ενέργεια ενεργοποίησης και θεωρείται ότι το υδρογόνο δεσμεύεται ενδοπλεγματοτικά ή στα όρια των κόκκων.

Η δεύτερη κορυφή που αντιπροσωπεύει την 2^η παγίδα (T2), εμφανίζεται στους 200°C και χαρακτηρίζεται ως μη αντιστρεπτή παγίδα υδρογόνου. Μια λογική εξήγηση για την κορυφή αυτή είναι η αλληλεπίδραση της φάσης Mg_2Si με το κρυσταλλικό πλέγμα. Η β φάση θεωρείται ανεξάρτητη από το κρυσταλλικό πλέγμα και τις γραμμοαταξίες και λειτουργεί ως παγίδα υδρογόνου.

Η τρίτη κορυφή που αντιπροσωπεύει την 3^η παγίδα (T3), εμφανίζεται στους 410°C και χαρακτηρίζεται ως μη αντιστρεπτή παγίδα υδρογόνου. Η θερμοκρασία αυτή περιγράφει την πρόσθετη ενέργεια που απαιτείται για να σπάσουν οι δεσμοί του υδρογόνου με το Mg. Η ύπαρξη δηλαδή της κορυφής αυτής οφείλεται στην επίδραση του μαγνησίου με τους κόκκους του υλικού.

Η τέταρτη κορυφή που αντιπροσωπεύει την 4^η παγίδα (T4), εμφανίζεται στους 500°C και χαρακτηρίζεται ως μη αντιστρεπτή παγίδα υδρογόνου. Στην θερμοκρασία αυτή διαλύεται η θ φάση Al_2Cu του κράματος. [14]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 Στόχος- σκοπός :

Το πειραματικό μέρος της εργασίας διεξήχθη στο Εργαστήριο Φυσικών και Χημικών Διεργασιών, το οποίο και παρείχε την απαιτούμενη υλικοτεχνική υποδομή. Η κοπή των δοκιμίων παράλληλα στην εξέλαση και σε συγκεκριμένες διαστάσεις, πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικής Μεταλλουργίας από την Διδάκτορα Ελένη Καμούτση.

Σκοπός των πραγματοποιούμενων πειραμάτων ήταν να πραγματοποιηθεί εργαστηριακή διάβρωση δοκιμίων του αεροπορικού κράματος αλουμινίου 6013 έτσι ώστε να προσεγγιστεί η πραγματική χρονοκλιμακούμενη διάβρωσή τους στις περιβαλλοντικές συνθήκες και στη συνέχεια να μελετηθεί η εκλύομενη ποσότητα υδρογόνου.

Διενεργήθηκαν δυο σειρές πειραμάτων. Στην πρώτη σειρά εκτελέστηκαν επιταχυνόμενες διαβρώσεις δοκιμίων με την παραμονή τους σε οξειδωτικό περιβάλλον για διαφορετικές χρονικές διάρκειες (από 1 ώρα έως και 120 ώρες). Ακολούθως μετρήθηκε η ποσότητα του εκροφούμενου υδρογόνου με τη χρήση χρωματογράφου.

Στην δεύτερη σειρά πειραμάτων εκτελέστηκαν επιταχυνόμενες διαβρώσεις δοκιμίων με την παραμονή τους σε διαβρωτικό περιβάλλον για μια συγκεκριμένη χρονική διάρκεια (4ώρες). Ακολούθησε διαδικασία στίλβωσης της εξωτερικής επιφάνειας του δοκιμίου και απομάκρυνσης μιας διαφορετικού πάχους στρώση υλικού κάθε φορά και στο τέλος μετρήθηκε η ποσότητα του εκροφούμενου υδρογόνου στο στίλβωμένο δοκίμιο με τη χρήση χρωματογράφου.

4.2 Περιγραφή πειραματικής διάταξης

4.2.1 Γενικά

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από έναν θερμοστατούμενο φούρνο που συνδέεται με έναν αέριο χρωματογράφο (GC) που περιέχει έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) ενώ τα δεδομένα καταγράφονται σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή. Ο φούρνος και ο χρωματογράφος υποστηρίζονται από περιφερειακές παροχές αερίων που λειτουργούν ως φέρον αέριο και ως ψυκτικό αέριο στις αντίστοιχες συσκευές.

4.2.2 Ρυθμιστής πίεσης – ροόμετρο

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων το φέρον αέριο διαβιβάζεται μέσω ρυθμιστή (μειωτήρα) πίεσης και στη συνέχεια με τη βοήθεια ροομέτρου μετράται ακριβώς η παροχή του. Το χρησιμοποιούμενο ροόμετρο περιέχει σαπωνοδιάλυμα του οποίου μετράται η άνοδος της φυσαλίδας του (που οφείλεται στην ροή του N_2) σε ύψος που αντιστοιχεί σε 5ml, σύμφωνα με την βαθμονόμηση του ροομέτρου, με χρονόμετρο ακριβείας εκατοστού του δευτερολέπτου. Η επιθυμητή χρονική διάρκεια πρέπει να κυμαίνεται περίπου στα 15sec. Αποκλίσεις από την προαναφερθείσα χρονική διάρκεια αντιμετωπίζονται με περαιτέρω ρύθμιση της παροχής από την οβίδα του αερίου.

4.2.3 Φούρνος

Ο φούρνος Thermawatt χρησιμοποιείται για την σταδιακή θέρμανση του διαβρωμένου δοκιμίου από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους $600^{\circ}C$ ώστε να επιτευχθεί η έκλυση του υδρογόνου από τη μάζα του δοκιμίου στην παραπάνω θερμοκρασιακή περιοχή.

Κατά μήκος του κάθετου άξονά του έχει διαμπερή οπή μέσα από την οποία διέρχεται ειδικός κοίλος σωλήνας από quartz εξωτερικής διαμέτρου περίπου 2 cm όπου το κάτω άκρο του συνδέεται με την παροχή του φέροντος αερίου ενώ το επάνω άκρο είναι ελεύθερο για την εισαγωγή των δοκιμίων και την προσάρτηση εύκαμπτου σωλήνα που οδηγεί το φέρον αέριο N_2 και το εκλύμενο H_2 στον χρωματογράφο. Όταν τοποθετηθεί το δοκίμιο εσωτερικά του σωλήνα (σε σημείο που να αντιστοιχεί στο κέντρο του φούρνου), τότε γίνεται εισαγωγή του σωλήνα στο φούρνο.

Ακολούθως η οπή μονώνεται θερμικά έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι θερμικές απώλειες που μειώνουν την απόδοσή του και είναι επικίνδυνες τόσο για τον χειριστή όσο και τα θερμοευαίσθητα εξαρτήματα που βρίσκονται πολύ κοντά του, να μειωθεί η απόκλιση από τις ιδανικές συνθήκες λειτουργίας του και να μην αυξηθούν οι χρόνοι προσέγγισης της τελικής θερμοκρασίας.

Στη διεξαγωγή των πειραμάτων ο θερμοστάτης του φούρνου παρέμεινε σταθερός στον αργό ρυθμό θέρμανσης των $\frac{3}{4}$ της ένδειξης 1 (με αυξανόμενες διαβαθμίσεις του θερμοστάτη από 1 έως 5).

4.2.4 Αέριος χρωματογράφος

Ο χρησιμοποιούμενος αέριος χρωματογράφος είναι ο Shimadzu Gas Chromatography GC 14B και απεικονίζεται στην εικόνα 4.1.



Εικόνα 4.1.: Shimadzu Gas Chromatography GC 14B

Πριν την έναρξη της λειτουργίας του γίνεται ρύθμιση των παραμέτρων του και εισαγωγή των συνθηκών λειτουργίας του από συνδεδεμένο Η/Υ που λειτουργεί και ως λήπτης και καταγραφέας των πειραματικών αποτελεσμάτων. Στον χρωματογράφο εισέρχεται η ροή των αερίων από την έξοδο του φούρνου (που περιέχει το φέρον αέριο και το εκροφούμενο H_2 από το δοκίμιο καθώς αυτό θερμαίνεται στην θερμοκρασιακή περιοχή των $25^{\circ}C$ έως και $600^{\circ}C$). Επίσης η συγκεκριμένη συσκευή χρωματογραφίας περιέχει εσωτερικά και τον ανιχνευτή.

Για την αξιόπιστη λειτουργία του χρωματογράφου πραγματοποιείται (ανά μεγάλα χρονικά διαστήματα) βαθμονόμηση του οργάνου, η οποία πραγματοποιείται με χρωματογράφιση συγκεκριμένης ποσότητας αερίου μίγματος με γνωστή περιεκτικότητα σε υδρογόνο. Από την προκύπτουσα χρωματογραφική καμπύλη και την δεδομένη περιεκτικότητα σε υδρογόνο του αερίου μίγματος προκύπτουν σταθερές αναλογίας που χρησιμοποιούνται στην μαθηματική επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων.

4.2.5 Ανιχνευτής

Με τον ανιχνευτή αποδεικνύεται η παρουσία των συστατικών του μίγματος τα οποία εξέρχονται από τη στήλη ώστε να είναι δυνατή η καταγραφή και η μέτρηση της ποσότητας του H_2 που αντιστοιχεί σε κάθε θερμοκρασία.

Ο χρησιμοποιούμενος ανιχνευτής είναι θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector, TCD). Σημαντική παράμετρος καλής χρήσης του TCD είναι η συνεχής διαβίβαση φέροντος αερίου πριν ακόμα από τη στιγμή έναρξης της λειτουργίας του. Η θερμοκρασία λειτουργίας του TCD ρυθμίστηκε στους $100^{\circ}C$.

4.2.6 Καταγραφείας

Ο καταγραφείας ΗΥ, πραγματοποιεί την συλλογή, καταγραφή και αποθήκευση των πειραματικών δεδομένων και αποτελεί το τελευταίο τμήμα της πειραματικής διάταξης.

4.3 Εκτέλεση πειραματικής διαδικασίας

4.3.1 Μέρη πειραματικής διαδικασίας

Η πειραματική διαδικασία αποτελείται από δυο μέρη.

Στο πρώτο μέρος πραγματοποιήθηκε επιταχυνόμενη διάβρωση δοκιμίων για διαφόρους χρόνους διάβρωσης και μέτρηση του εκλυόμενου H_2 , ενώ στο δεύτερο μέρος πραγματοποιήθηκε επιταχυνόμενη διάβρωση δοκιμίων για συγκεκριμένο χρόνο διάβρωσης, στίλβωση του δοκιμίου για την απομάκρυνση διαφορετικού πάχους εξωτερικής επιφάνειάς του και ακολούθως μέτρηση του εκλυόμενου H_2 .

4.3.2 Παρασκευή διαβρωτικού διαλύματος

Το διαβρωτικό διάλυμα που επιτελεί την επιταχυνόμενη διάβρωση των δοκιμίων έχει (σύμφωνα με την ASTM) τον κωδικό G34 – 90.

Η παρασκευή του γίνεται με διάλυση 50 gr KNO_3 , 234 gr $NaCl$ και 6,3 ml πυκνού HNO_3 (70% κατά βάρος) σε απεσταγμένο νερό μέχρις όγκου 1 lt. Η ποσότητα του παραπάνω διαλύματος που απαιτείται για την διάβρωση του κάθε δοκιμίου είναι ανάλογη της εξωτερικής επιφάνειάς του. Για κάθε cm^2 απαιτούνται τουλάχιστον 10ml διαλύματος και μέγιστη ποσότητα 30ml/ cm^2 .

4.3.3 Προετοιμασία και διάβρωση δοκιμίων

Τα δοκίμια που είναι του 6013 κράματος αλουμινίου προκύπτουν με κοπή φύλλου του κράματος σε συγκεκριμένες διαστάσεις (1,6mm x 2mm x 25mm) και ακολούθως μετρώνται με μεγαλύτερη ακρίβεια οι διαστάσεις τους. Με απλή παρατήρηση της επιφάνειάς τους παρατηρούνται τόσο ανομοιογένειες (που είναι υπολείμματα από την διαδικασία κατασκευής) όσο και κορυφογραμμές παράλληλες με τη διεύθυνση έλασης. Ακολούθως τα δοκίμια ζυγίζονται με ακρίβεια τρίτου δεκαδικού και ξεπλένονται με διάλυμα HNO_3 .

Όσο αφορά τη πρώτη σειρά πειραμάτων, τα δοκίμια εμβαπτίζονται και παραμένουν στο διαβρωτικό διάλυμα για τις παρακάτω χρονικές διάρκειες: 1ώρας, 2 ωρών, 4 ωρών, 8 ωρών, 12 ωρών, 24 ωρών, 48 ωρών, 72 ωρών, 96 ωρών και 120 ωρών.

Τα δοκίμια τοποθετούνται έτσι ώστε να βρίσκονται στο κέντρο του διαβρωτικού διαλύματος στο ποτήρι ζέσεως ώστε όλες οι επιφάνειες του να προσβάλλονται από αυτό. Η

παραμονή στο διαβρωτικό διάλυμα πραγματοποιείται στη σταθερή θερμοκρασία των 25°C με τη βοήθεια ειδικού θερμοστατούμενου φούρνου που χρησιμοποιείται μόνο για τον σκοπό αυτό.

Μετά το πέρας της διάρκειας διάβρωσης του κάθε δοκιμίου, γίνεται έκπλυσή του διαδοχικά με διάλυμα HNO_3 και απεσταγμένο νερό. Η επεξεργασία αυτή αποσκοπεί στην απομάκρυνση ενύδρων προϊόντων της διάβρωσης από την επιφάνεια του δοκιμίου. Ακολουθεί στέγνωμα στον αέρα για την απομάκρυνση της υγρασίας. Η διάβρωση της εξωτερικής επιφάνειας του δοκιμίου είναι οπτικά εμφανής. Αμέσως ακολουθεί η τοποθέτηση του δοκιμίου στο φούρνο της κύριας πειραματικής διαδικασίας και έναρξη της διαδικασίας καταγραφής του H_2 στις διάφορες θερμοκρασίες σε τακτά χρονικά διαστήματα των 2 min.

Σε αυτή την σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε και η μέτρηση της εκλυομένης ποσότητας υδρογόνου από μη διαβρωμένο δοκίμιο. Πριν της έναρξης της χρωματογραφικής διαδικασίας καθαρίστηκε η εξωτερική επιφάνειά του με διάλυμα HNO_3 και απεσταγμένο νερό.

Όσο αφορά τη δεύτερη σειρά πειραμάτων, τα δοκίμια αφού διαβρωθούν με την προαναφερθείσα διαδικασία για το χρονικό διάστημα των 4 ωρών, πριν την τοποθέτησή τους στον φούρνο της κύριας πειραματικής διαδικασίας για την έναρξη της χρωματογραφίας, υφίστανται στίλβωση με σκοπό την απομάκρυνση διαφορετικού πάχους στρώση εξωτερικής επιφάνειας σε κάθε πείραμα και ζύγιση.

4.3.4 Λήψη πειραματικών αποτελεσμάτων

Αφού πραγματοποιηθούν οι προαναφερθείσες εργασίες για την προετοιμασία του πειράματος και καταγραφούν όλα τα παράπλευρα δεδομένα που θα χρειαστούν αργότερα στην μαθηματική επεξεργασία για την εξαγωγή συμπερασμάτων (βάρος και διαστάσεις δοκιμίου πριν και μετά την διάβρωση, παροχή του N_2 , χρόνος διάβρωσης, πάχος στίλβωσης σε κάθε επιφάνεια του δοκιμίου και βάρος του μετά την στίλβωση), αρχίζει το ουσιαστικό πειραματικό μέρος που σχετίζεται με τη λήψη των πειραματικών δεδομένων.

Η όλη διαδικασία που διαρκεί 4 ώρες για κάθε πείραμα, μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει περίοδο δειγματοληψίας 2 mins. Κατά το χρονικό διάστημα της κάθε περιόδου γίνεται εισαγωγή του υπό μελέτη αερίου για 1min και διακοπή της παροχής του για το επόμενο 1min. Την στιγμή της εισαγωγής του αερίου δείγματος καταγράφεται η θερμοκρασία του φούρνου. Επίσης καταγράφονται και τα μVolts που αντιστοιχούν στο εκλυόμενο H_2 (ύστερα από μέτρηση της κατάλληλης κορυφής από το λαμβανόμενο σήμα στη οθόνη του H/Y).

Η διαδικασία πραγματοποιείται μέχρι επίτευξης θερμοκρασίας φούρνου κοντά στους 600°C, που διαρκεί χρονικά περίπου 4 ώρες. Ακολουθεί αποθήκευση των αποτελεσμάτων στον H/Y για παραπέρα επεξεργασία.

Κατά την εκτέλεση του πειράματος καταγράφονται διάφορες παρατηρήσεις από τον πειραματιστή που θεωρεί ότι θα χρησιμεύσουν στην εξήγηση και στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων (ύπαρξη θορύβου στο σήμα, λήψη “δαντελωτού” σήματος σε κάποια θερμοκρασιακή περιοχή, αλλαγή του ρυθμού λήψης των αποτελεσμάτων για κάποιο χρονικό διάστημα ή όποιον άλλο εξωτερικό παράγοντα επηρεάσει την καλή λειτουργία του πειράματος).

5. ΜΕΤΡΗΣΗ ΕΚΛΥΟΜΕΝΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

5.1 Μέτρηση εκλυόμενου υδρογόνου

Σε κάθε πείραμα, το λαμβανόμενο σήμα σε κάθε 2λεπτο χρονικό διάστημα, περιλαμβάνει τρεις κορυφές που αντιστοιχούν στα αέρια που περιέχει η παροχή εξόδου του φούρνου. Αυτά είναι το Ar (που περιέχει το φέρον αέριο N_2), το υπό μελέτη εκλυόμενο H_2 και το O_2 . Αφού διαπιστωθεί η ύπαρξή τους και αντιστοιχιστεί η κάθε κορυφή στο σωστό αέριο (με την αντιστοίχιση των λαμβανομένων κορυφών σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές), τότε μετρώνται τα $\mu Volts$ που αντιστοιχούν στο εκλυόμενο H_2 και καταγράφονται μαζί με την αντίστοιχη θερμοκρασία του φούρνου και την χρονική στιγμή της μέτρησης

Η σωστή μέτρηση της εκλυόμενης ποσότητας υδρογόνου είναι σημαντική και για το υπολογισμό της λαμβάνεται υπόψην τόσο η μορφή και η κατεύθυνση της baseline (ανοδική ή καθοδική), όσο και το peak της κορυφής που αντιστοιχεί στο υδρογόνο.

Η παραπάνω διαδικασία της λήψης του χρωμογραφήματος και της μέτρησης της εκλυόμενης ποσότητας του υδρογόνου κατά την σταδιακά αυξανόμενη θερμοκρασία του θερμοστατούμενου φούρνου ακολουθείται και στις δυο σειρές πειραμάτων.

Οι λαμβανόμενες τιμές των $\mu Volts$ υδρογόνου σε συνδυασμό με τις αντιστοιχούσες τιμές χρόνου και θερμοκρασίας καθώς και την παροχή του φέροντος αερίου, επεξεργάζονται μαθηματικά στο Excel. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης του υδρογόνου και της μετατροπής της σε ppmw προκύπτει μετά από συνδυασμένη εφαρμογή ισοζυγίων μάζας στα ρεύματα τροφοδοσίας και εξόδου του χρωματογραφικού φούρνου με την χρήση σταθερών αναλογίας που προκύπτουν από τη βαθμονόμηση του χρωματογράφου με την χρήση προτύπων μιγμάτων ενώσεων και την δημιουργία καμπυλών αναφοράς.



ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

6. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.1 1^η σειρά πειραματικών μετρήσεων

6.1.1 Περιγραφή 1^{ης} σειράς πειραματικών μετρήσεων

Η πρώτη σειρά των πειραματικών μετρήσεων αφορά την διάβρωση δοκιμίων σε διαφορετικούς χρόνους, από 1 ώρα έως και 120 ώρες (5 ημέρες), με ενδιάμεσες χρονικές περιόδους διάβρωσης 2ώρες, 4 ώρες, 8 ώρες, 12 ώρες, 24 ώρες, 48 ώρες (2 ημέρες), 72 ώρες (3 ημέρες), 96 ώρες (4 ημέρες) και 120 ώρες (5 ημέρες).

Η διάβρωση των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε με εμβάπτισή τους σε διαβρωτικό διάλυμα και παραμονή – για όλο τον χρόνο διάβρωσης- σε σταθερή θερμοκρασία 25^οC μέσα σε κλίβανο ειδικά για την χρήση αυτή. Μετά από έκπλυση και ζύγιση, ακολούθησε τοποθέτηση στον κλίβανο (που είναι συνδεδεμένος με τον αέριο χρωματογράφο). Όλη η σειρά μετρήσεων πραγματοποιήθηκε σε μια συγκεκριμένη ένδειξη ρυθμού θέρμανσης (3/4 της τιμής της ένδειξης 1).

Η διάρκεια της χρωματογραφικής διαδικασίας διαρκεί μέχρι 4 ώρες ανάλογα με την διάρκεια διάβρωσης του κάθε δοκιμίου. Στους μικρούς χρόνους διάβρωσης (1 ή 2ώρες) είναι άσκοπη η επί τετράωρο εκτέλεση του πειράματος αφού πρακτικά δεν υπάρχει υδρογόνο στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες, κάτι που αποδεικνύεται και από τα πειραματικά αποτελέσματα. Στους μέσους χρόνους διάβρωσης (18 ώρες) παρατηρούμε υψηλές τιμές μVolts για το υδρογόνο ακόμα και στην τελευταία μέτρηση στο πέρας των 4 ωρών. Στους μεγάλους χρόνους διάβρωσης (4 ή 5 ημέρες) λόγω σημαντικής μείωσης του αρχικού βάρους του δοκιμίου μετά την ολοκλήρωση της χρονικής περιόδου διάβρωσης, δεν αναμένεται να καταγραφούν σημαντικές ποσότητες υδρογόνου αφού το διαθέσιμο προς χρωματογράφιση υλικό είναι ελάχιστης ποσότητας. Η παραπάνω υποψία επαληθεύεται από τις πειραματικές μετρήσεις για υψηλούς χρόνους διάβρωσης.

Εκτός από τα προαναφερθέντα πειράματα, πραγματοποιήθηκε και ένα επιπλέον με την ιδιαιτερότητα ότι το δοκίμιο που χρωματογραφήθηκε δεν είχε υποστεί διάβρωση. Με την μέτρηση της εκλυομένης ποσότητας υδρογόνου στο δοκίμιο αυτό διαπιστώνεται ότι ακόμα και ένα μη διαβρωμένο δοκίμιο περιέχει υδρογόνο (γεγονός που μπορεί να εξηγηθεί από την φυσική διάβρωση που υπόκειται το δοκίμιο κατά την επαφή του με τον ατμοσφαιρικό αέρα αλλά και από την φυσική προσρόφηση του υδρογόνου πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του δοκιμίου). Η "τυφλή" αυτή μέτρηση αποσκοπεί στην πληρότητα της εργασίας. Η

ΧΡΗΣΤΙΔΟΥ ΣΤΥΛΙΑΝΗ

προκύπτουσα γραφική παράσταση από την αξιοποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων της μέτρησης αυτής, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως "πρότυπη καμπύλη αναφοράς" για τις υπόλοιπες μετρήσεις. Απλώς είναι μια επιπλέον καμπύλη που περιγράφει την συμπεριφορά ενός μη διαβρωμένου δοκιμίου (που έχει υποστεί συγκεκριμένη επεξεργασία καθαρισμού).

Συγκεντρωτικά τα χαρακτηριστικά διεξαγωγής των πειραμάτων της σειράς αυτής παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

ΧΡΟΝΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ (HRS)	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ			ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ		
	ΒΑΡΟΣ ΠΡΙΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (gr)	ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ (mm)	ΒΑΡΟΣ ΜΕΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (gr)	ΠΑΡΟΧΗ ΦΕΡΟΝΤΟΣ ΑΕΡΙΟΥ (ml/min)	ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ (mins)	ΤΕΛΙΚΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ (°C)
0	0,195	1,593 x 2,018 x 23,114	0,195	14,53	153	604
1	0,198	1,6 x 2 x x 23,35	0,195	19,44	182	567
2	0,185	1,6 x 1,8 x 25	0,181	19,92	231	634
4	0,209	1,6 x 2 x 25	0,203	16,67	238	619
8	0,206	1,6 x 2 x 25	0,195	18,25	239	576
12	0,204	1,6 x 2 x 25	0,191	19,32	2438	584
18	0,205	1,598 x 2,009 x x 24,370	0,178	15,48	248	655
24	0,208	1,6 x 2 x 25	0,184	19,67	237	619
48	0,202	1,6 x 2 x 25	0,188	20,77	239	614
72	0,224	1,6 x 2,2 x x 24,4	0,176	19,39	249	650
96	0,175	1,595 x 1,720 x x 24,472	0,116	18,28	249	646
120	0,198	1,6 x 2 x 23,2	0,135	15,79	249	624

Πίνακας 6.1.: Πίνακας καταγραφής των δεδομένων για τα πειράματα της 1^{ης} σειράς μετρήσεων

6.1.2 Επεξεργασία 1^{ης} σειράς πειραματικών μετρήσεων

Τα πειραματικά αποτελέσματα (χρόνος, θερμοκρασία και τάση $\mu\text{Volts H}_2$), τα βάρη και οι διαστάσεις των δοκιμίων, οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων και οι τυχόν παρατηρήσεις που εντοπίζει ο πειραματιστής κατά την διεξαγωγή τους, καταγράφονται σε ηλεκτρονική μορφή και επεξεργάζονται ώστε να είναι δυνατή η λήψη διαγράμματος των ppmw του υδρογόνου συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους διαφόρους χρόνους διάβρωσης.

Η γραφική παράσταση των ppmw του υδρογόνου συναρτήσει της θερμοκρασίας για τους διαφόρους χρόνους διάβρωσης παρουσιάζεται στο διάγραμμα 6.1α.

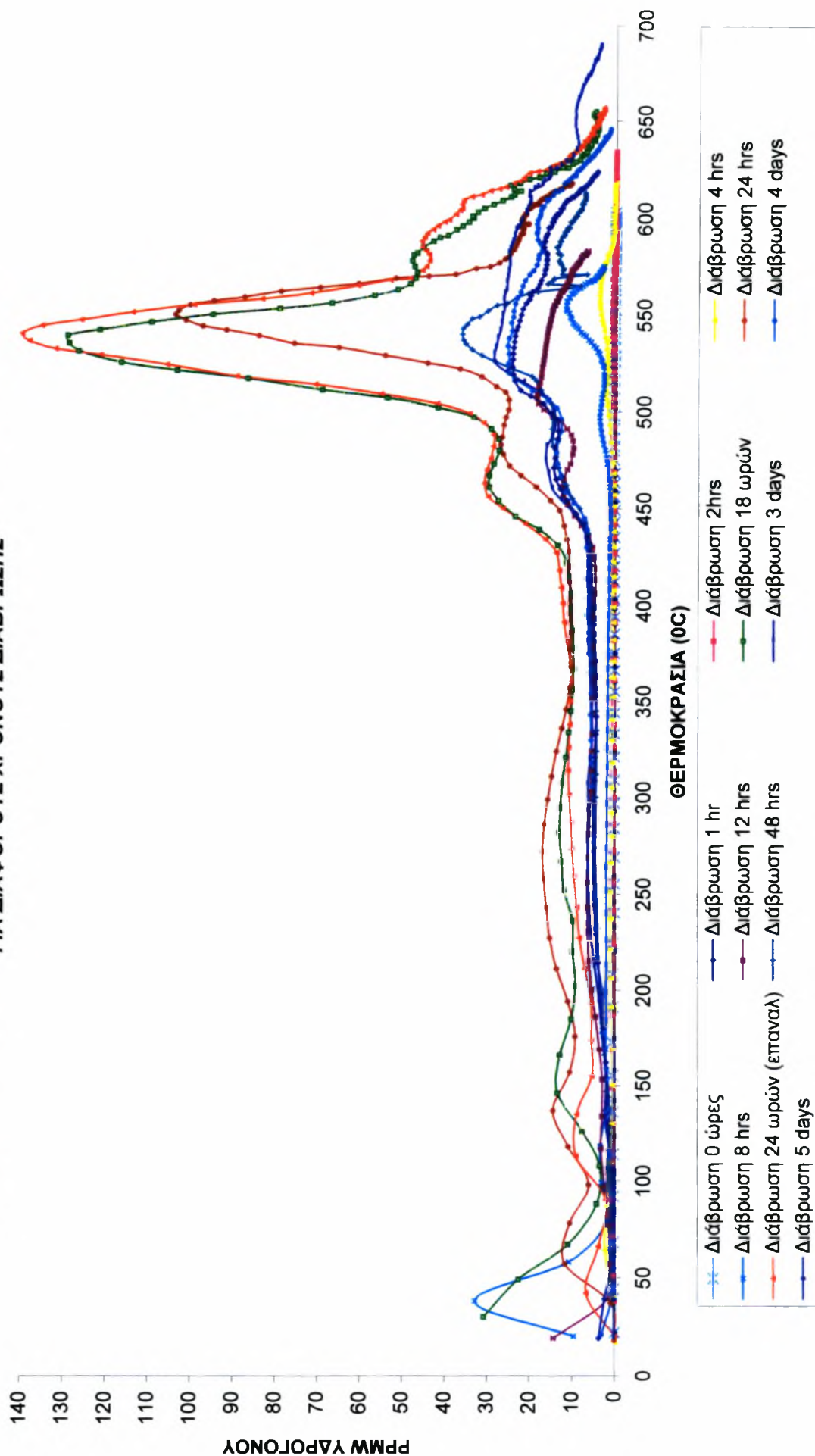
Για την καλύτερη παρουσίαση των αποτελεσμάτων και την εξαγωγή συμπερασμάτων, ακολουθεί το διάγραμμα 6.1β, που αποτελεί μεγέθυνση του διαγράμματος 6.1α. Περιλαμβάνει μόνο τα διαγράμματα για τις χαμηλές τιμές ppmw υδρογόνου, δηλαδή τα πειράματα για διάβρωση 0, 1, 2, 4, 8, 12, 48, 72, 96 και 120 ώρες.

Επίσης υπολογίστηκε η συνολική εκλυόμενη ποσότητα του υδρογόνου σε κάθε ένα από τα πειράματα της σειράς αυτής (όπως φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί) και παρουσιάζεται στο διάγραμμα 6.2 συναρτήσει του χρόνου διάβρωσης.

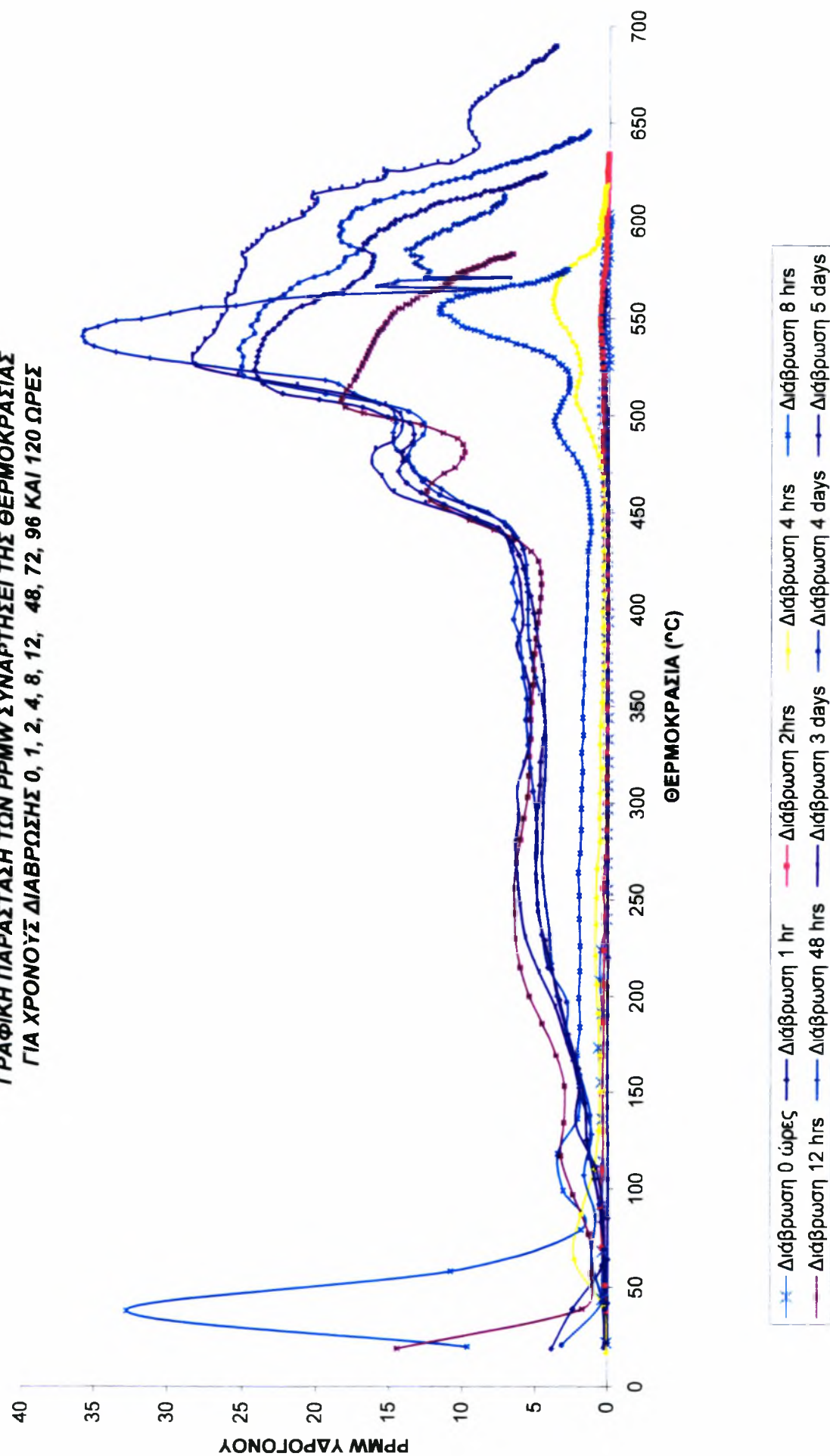
Χρόνος διάβρωσης (hrs)	Συνολική ποσότητα υδρογόνου /gr δοκιμίου
0	1,86175E-05
1	2,10411E-05
2	2,90286E-05
4	0,000142101
8	0,000575145
12	0,001203843
18	0,003279283
24 (επαναλ.)	0,003529257
24	0,003184455
48	0,001448133
72	0,001596041
96	0,001321216
120	0,001440361

Πίνακας 6.2.: Πίνακας καταγραφής της συνολικής εκλυόμενης ποσότητας υδρογόνου συναρτήσει του χρόνου διάβρωσης για τα πειράματα της 1^η σειράς μετρήσεων

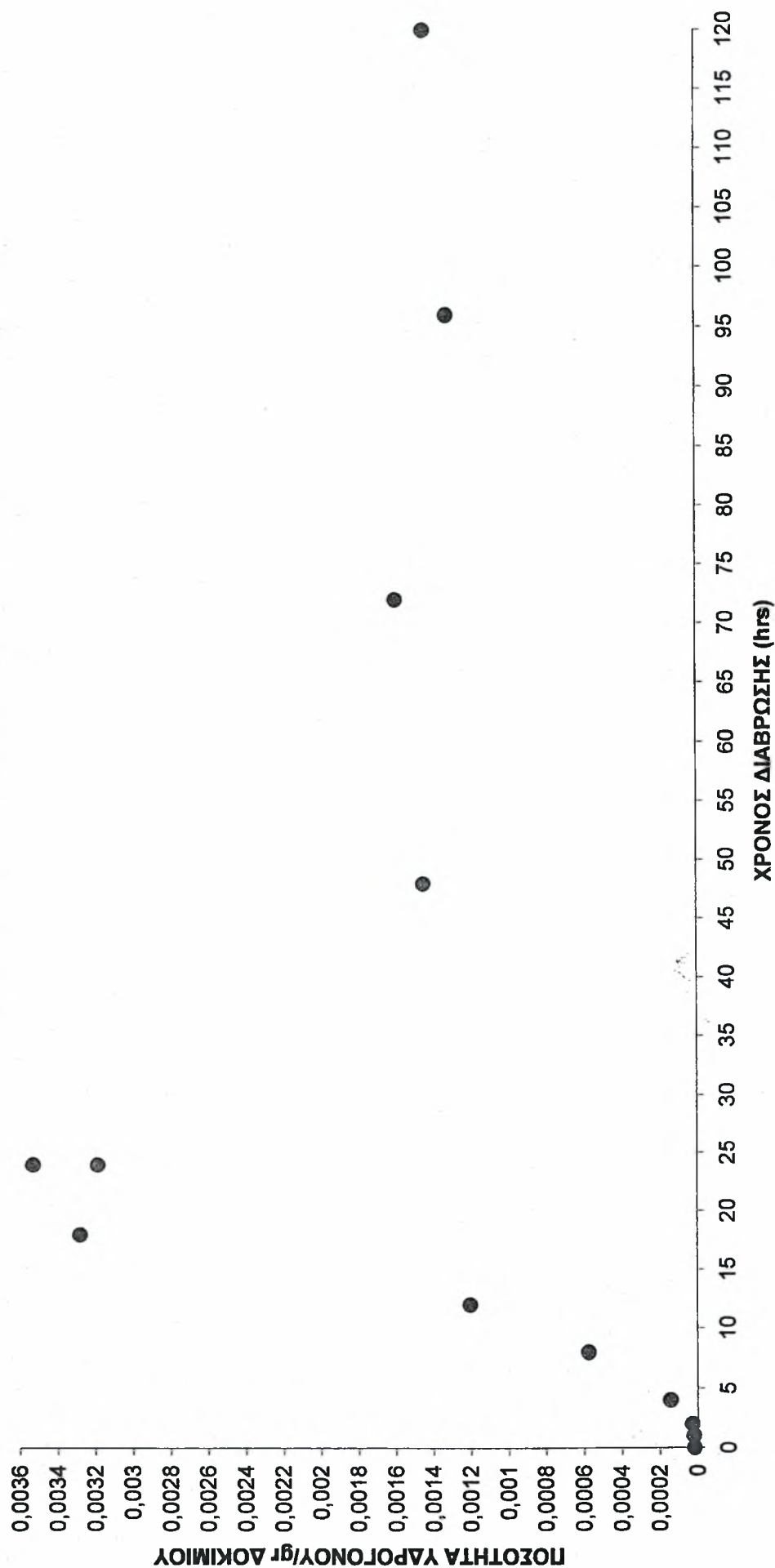
**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.1α.: ΓΡΑΦΙΚΗ ΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΡΡΜΩ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ
ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΧΡΟΝΟΥΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ**



**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.1β (ΑΠΟ ΜΕΓΕΘΥΝΣΗ ΤΟΥ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΟΣ 6.1α):
ΓΡΑΦΙΚΗ ΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΡΡΜW ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ
ΓΙΑ ΧΡΟΝΟΥΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ 0, 1, 2, 4, 8, 12, 48, 72, 96 ΚΑΙ 120 ΩΡΕΣ**



**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.2.: ΓΡΑΦΙΚΗ ΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΝΟΛΙΚΗΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ
ΤΟΥ ΕΚΛΥΟΜΕΝΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ/ΙΓΡ ΔΟΚΙΜΙΟΥ ΣΤΑ ΔΟΚΙΜΙΑ 6013
ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΧΡΟΝΟΥΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ**



6.2 2^η σειρά πειραματικών μετρήσεων

6.2.1 Περιγραφή 2^{ης} σειράς πειραματικών μετρήσεων

Η δεύτερη σειρά των πειραματικών μετρήσεων είχε σκοπό την στύλωση των δοκιμίων (μετά από τη διάβρωσή τους) και την απομάκρυνση διαφορετικής στρώσης υλικού σε κάθε πείραμα με σκοπό την διαπίστωση της ύπαρξης υδρογόνου (ποιοτικά) και την ποσοτική μέτρησή του με την χρωματογραφική μέθοδο.

Αρχικά έγινε προσπάθεια εκτέλεσης της πειραματικής διαδικασίας μετά από 24ωρη διάβρωση των δοκιμίων. Κατά την απόπειρα στύλωσης του πρώτου δοκιμίου διαπιστώθηκε ότι η ψαθυροποίησή του ήταν πολύ έντονη εξαιτίας της ταχύτατης μείωσης του πάχους του δοκιμίου παρόλο που ο χρόνος στύλωσης ήταν πολύ μικρός.

Η παραπάνω πειραματική διαπίστωση, ώθησε στην μείωση του χρόνου διάβρωσης στη συγκεκριμένη σειρά μετρήσεων. Η προσπάθεια στύλωσης ενός δοκιμίου που είχε υποστεί 12ωρη διάβρωση είχε τα ίδια αποτελέσματα (σε ελάχιστο χρόνο στύλωσης παρατηρήθηκε ταχύτατη μείωση του πάχους του δοκιμίου).

Από την αξιολόγηση των προαναφερθέντων πειραματικών συμπερασμάτων, ορίστηκε η χρονική διάβρωση των δοκιμίων να είναι 4ωρη.

Η σειρά αυτή περιλαμβάνει αρχικά διάβρωση επί 4ωρο με παραμονή σε διαβρωτικό διάλυμα σε σταθερή θερμοκρασία 25⁰C. Ακολουθεί στύλωση των δοκιμίων από 0 έως 250μm σε κάθε επιφάνειά τους (με ρυθμό αύξησης του βάθους στύλωσης 50μm ανά πείραμα) και λήψη του χρωμογραφήματος. Στις μετρήσεις αυτές καταγράφονται, εκτός από τα πειραματικά δεδομένα όπως στην 1^η σειρά μετρήσεων, και το βάρος του δοκιμίου μετά από την στύλωσή του κατά συγκεκριμένο πάχος.

Οι λόγοι που έδρασαν αποτρεπτικά στην περαιτέρω συνέχιση των πειραμάτων σε μεγαλύτερα βάθη ήταν κυρίως ότι η εναπομείνουσα ποσότητα του υλικού του δοκιμίου θα ήταν σημαντικά λίγη και επομένως ουσιαστικά ελάχιστη η ποσότητα του περιεχομένου ατομικού υδρογόνου. Επιπλέον οι μετρούμενες ποσότητες του προσροφημένου υδρογόνου στα στύλωμένα δοκίμια έχουν φθίνουσα αριθμητική πορεία με αποτέλεσμα στο στύλωμένο δοκίμιο κατά 250μm να εμφανίζει ιδιαίτερα χαμηλές τιμές τάσης mVolts για το υδρογόνο. Εξάγεται λοιπόν το συμπέρασμα δεν πρόκειται να εξαχθούν αξιόλογα συμπεράσματα σε περίπτωση εκτέλεσης ενός πειράματος με μεγαλύτερο βάθος στύλωσης. Τέλος θα υπάρχουν τεχνικές δυσκολίες χειρισμού του δοκιμίου λόγω των πολύ μικρών τελικών διαστάσεών του.

Συγκεντρωτικά τα χαρακτηριστικά διεξαγωγής των πειραμάτων της σειράς αυτής παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

ΒΑΘΟΣ ΣΤΙΛΒΩΣΗΣ (MM)	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ					ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ			
	ΒΑΡΟΣ ΠΡΙΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (gr)	ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΠΡΙΝ ΣΤΙΛΒΩΣΗ (mm)	ΒΑΡΟΣ ΜΕΤΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (gr)	ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑ ΣΤΙΛΒΩΣΗ (mm)	ΒΑΡΟΣ ΜΕΤΑ ΣΤΙΛΒΩΣΗ (gr)	ΠΑΡΟΧΗ ΦΕΡΟΝΤΟΣ ΑΕΡΙΟΥ (ml/min)	ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ (mins)	ΤΕΛΙΚΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ (°C)	
0	0,160	1,585 x 1,653 x 23,292	0,154	1,585 x 1,653 x 23,292	0,154	14,93	201	620	
50	0,162	1,577 x 1,720 x 23,389	0,157	1,477 x 1,620 x 23,289	0,139	23,55	247	632	
100	0,163	1,574 x 1,731 x 23,264	0,160	1,374 x 1,531 x 23,064	0,118	22,11	173	604	
150	0,205	1,580 x 2,100 x 23,240	0,199	1,280 x 1,80 x 22,940	0,125	18,03	199	604	
200	0,185	1,621 x 1,827 x 24,513	0,180	1,221 x 1,427 x 22,113	0,103	18,35	199	605	
250	0,204	1,575 x 2,120 x 23,315	0,198	1,075 x 1,62 x 22,815	0,098	18,71	201	596	

6.2.2 Επεξεργασία 2^{ης} σειράς πειραματικών μετρήσεων

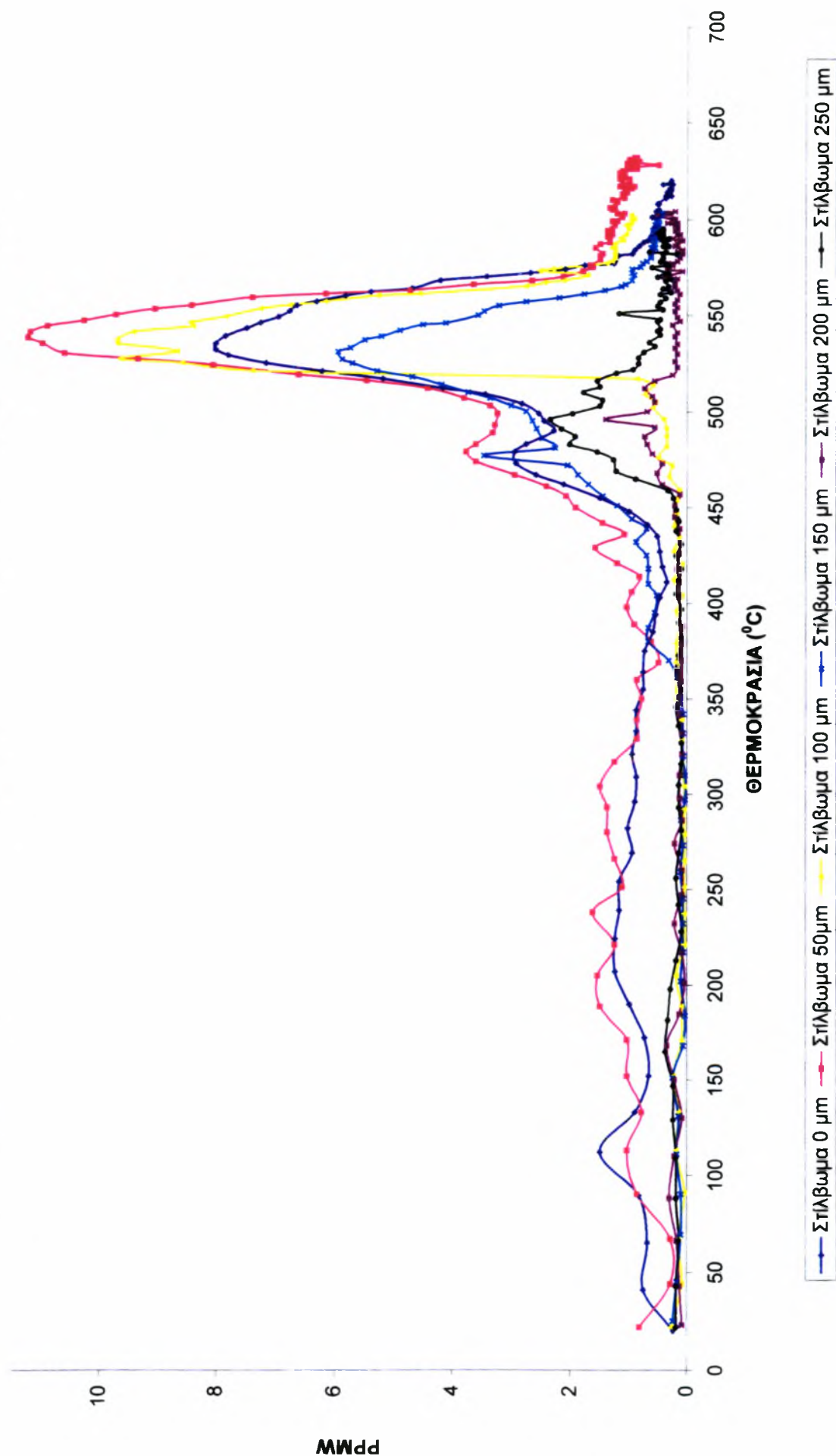
Τα πειραματικά αποτελέσματα (χρόνος, θερμοκρασία και τάση $\mu\text{Volts H}_2$), τα βάρη και οι διαστάσεις των δοκιμίων πριν και μετά τη στύλωση, οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων και οι τυχόν παρατηρήσεις που εντοπίζει ο πειραματιστής κατά την διεξαγωγή τους, καταγράφονται σε ηλεκτρονική μορφή και επεξεργάζονται ώστε να είναι δυνατή η λήψη διαγράμματος των ppmw του υδρογόνου συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα διάφορα βάθη στύλωσης στον συγκεκριμένο χρόνο διάβρωσης των 4 ωρών.

Η γραφική παράσταση των ppmw του υδρογόνου συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα διάφορα βάθη στύλωσης στον συγκεκριμένο χρόνο διάβρωσης των 4 ωρών, παρουσιάζεται στο διάγραμμα 6.3.

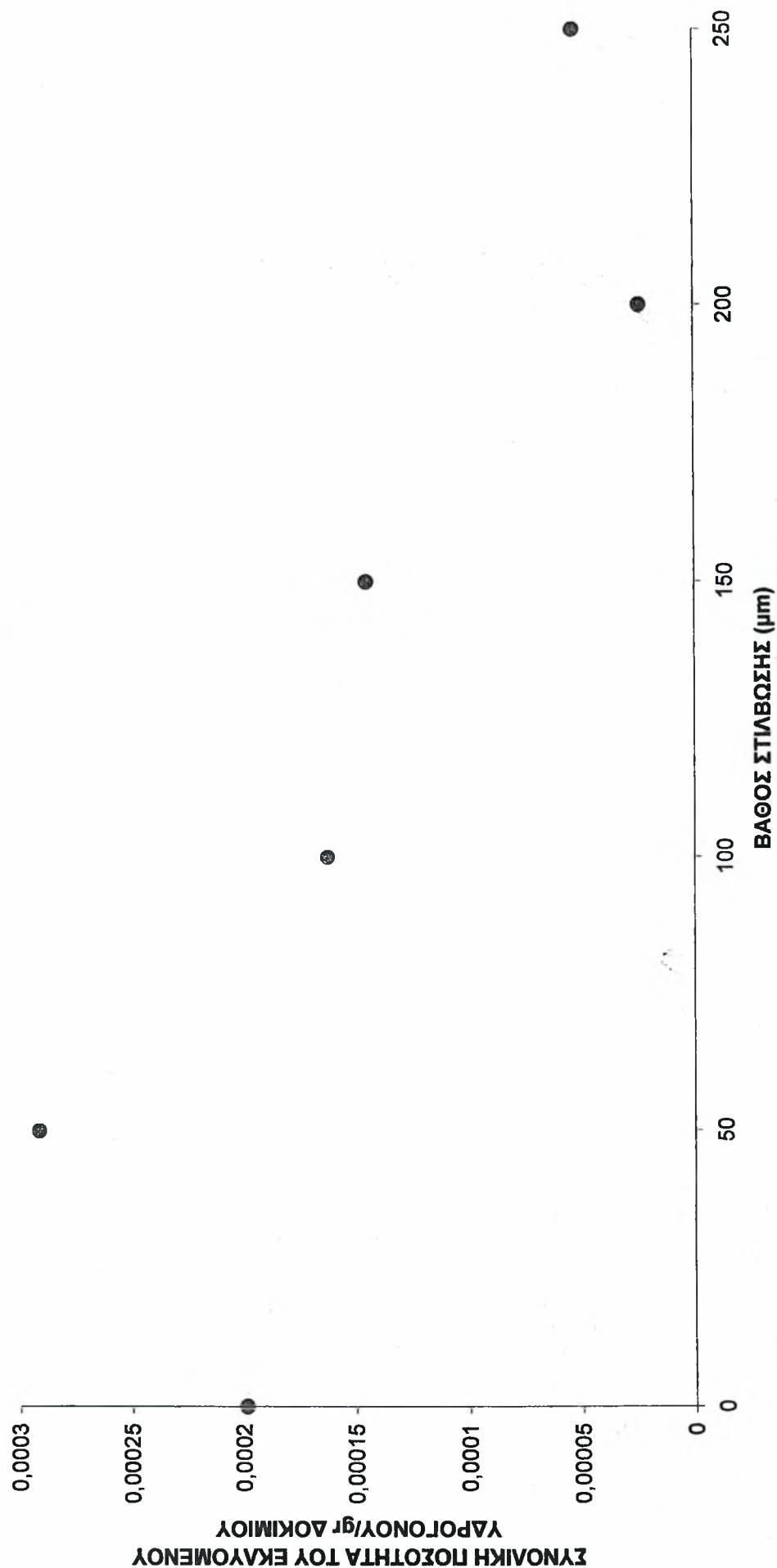
Επίσης υπολογίστηκε η συνολική εκλυόμενη ποσότητα του υδρογόνου σε κάθε ένα από τα πειράματα της σειράς αυτής (όπως φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί) και παρουσιάστηκαν στο διάγραμμα 6.4 συναρτήσει του βάθους στύλωσης στον συγκεκριμένο χρόνο διάβρωσης των 4 ωρών.

ΒΑΘΟΣ ΣΤΥΛΩΣΗΣ (MM)	ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ /GR ΔΟΚΙΜΙΟΥ
0	0,000198847
50	0,000291444
100	0,000162302
150	0,000144966
200	2,41693E-05
250	5,31524E-05

Πίνακας 6.4.: Πίνακας καταγραφής της συνολικής εκλυόμενης ποσότητας υδρογόνου συναρτήσει του βάθους στύλωσης στον χρόνο διάβρωσης των 4 ωρών για τα πειράματα της 2^{ης} σειράς μετρήσεων.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.3.: ΔΙΑΒΡΩΣΗ 4 HRS ΚΑΙ ΣΤΙΛΒΩΣΗ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΒΑΘΗ

**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.4.: ΓΡΑΦΙΚΗ ΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΟΛΙΚΗΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ
ΤΟΥ ΕΚΛΥΟΜΕΝΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ/gr ΔΟΚΙΜΙΟΥ 6013
ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΟ ΒΑΘΟΣ ΣΤΙΛΒΩΣΗΣ**

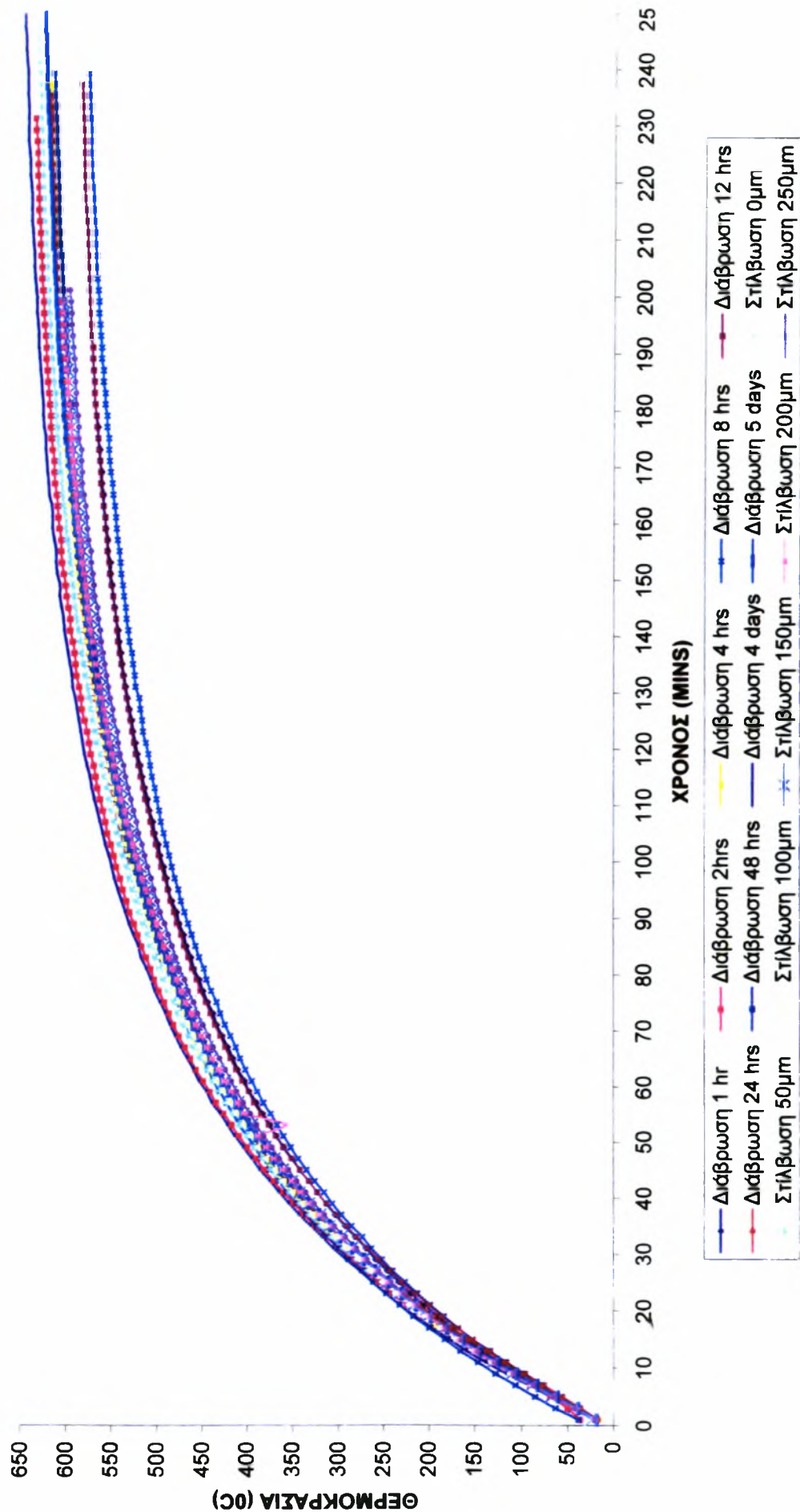


6.3 Υπολογισμός του ρυθμού θέρμανσης του χρωματογραφικού φούρνου

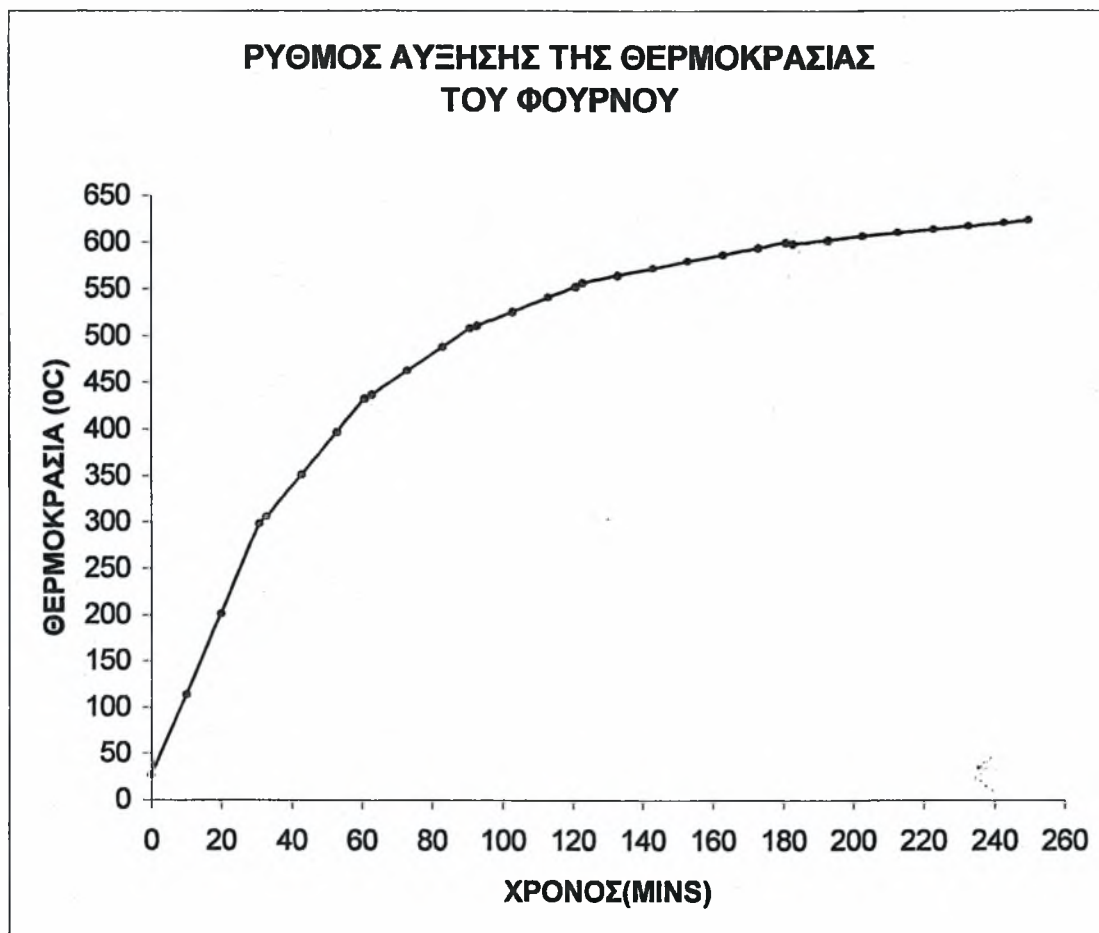
Οι δύο σειρές μετρήσεων πραγματοποιήθηκαν σε μια συγκεκριμένη ένδειξη ρυθμού θέρμανσης (3/4 της τιμής της ένδειξης 1).

Η συλλογή όλων των πειραματικών δεδομένων οδήγησε στο διάγραμμα 6.5, στο οποίο συγκεντρώνονται όλα τα ζεύγη θερμοκρασίας – χρόνου για όλα τα πειράματα.

Διάγραμμα 6.5.: ΓΡΑΦΙΚΗ ΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΦΟΥΡΝΟΥ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΓΙΑ ΤΑ ΔΙΕΞΑΧΘΕΝΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ



Μετά την μαθηματική επεξεργασία των παραπάνω τιμών, έγινε προσπάθεια γραφικής παράστασης της επιτευχθείσας θερμοκρασίας στον κλίβανο ($^{\circ}\text{C}$) ως προς τον χρόνο λειτουργίας του, t (min) και υπολογισμός της εξίσωσης που να περιγράφει τον ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας. Στην γραφική παράσταση που παρουσιάζεται, είναι ορατό ότι κατά την αρχή των πειραματικών μετρήσεων ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας αρχικά είναι υψηλός και σταδιακά μειώνεται.



Σχήμα 6.1.:Γραφική παράσταση της επιτευχθείσας θερμοκρασίας στον φούρνο ($^{\circ}\text{C}$) ως προς τον χρόνο λειτουργίας του που αντιστοιχεί στην ένδειξη $\frac{3}{4}$ της διαβάθμισης 1 του θερμοστάτη του.

Από την μαθηματική επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων βρέθηκαν οι παρακάτω σχέσεις που συνδέουν την θερμοκρασία με τον χρόνο (για συγκεκριμένες χρονικές διάρκειες):

ΧΡΟΝΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ (MINS)	ΕΞΙΣΩΣΗ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ (°C)	ΡΥΘΜΟΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΗΣ ΑΥΞΗΣΗΣ (°C/MIN)
0 - 31	$T = 8,752 * t + 27,03$	8,752
33 - 61	$T = 4,5418 * t + 156,04$	4,5418
63 - 91	$T = 2,5258 * t + 278,2$	2,5258
93 - 121	$T = 1,472 * t + 374,38$	1,472
123 - 181	$T = 0,7396 * t + 466,18$	0,7396
183 - 250	$T = 0,367 * t + 531,51$	0,367

Πίνακας 6.5.: Ρυθμός θερμοκρασιακής αύξησης του φούρνου κατά τη χρωματογραφική διαδικασία που αντιστοιχεί στην ένδειξη $\frac{1}{4}$ της διαβάθμισης 1 του θερμοστάτη του.

Παρατηρείται ότι για τα πρώτα 30 mins θέρμανσης, η θερμοκρασία του φούρνου αυξάνει με έναν ρυθμό περίπου $8,7^{\circ}\text{C}/\text{mins}$ και για τα τρία επόμενα ημίωρα, ο ρυθμός θέρμανσης σχεδόν υποδιπλασιάζεται σταδιακά και λαμβάνει αντίστοιχα τις τιμές $4,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και $1,4^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Την τρίτη ώρα θέρμανσης, η θερμοκρασία του φούρνου συνεχίζει να υποδιπλασιάζεται σε σχέση με την προηγούμενη τιμή της (με ρυθμό περίπου $0,7^{\circ}\text{C}/\text{mins}$), ενώ την τελευταία τέταρτη ώρα της χρωματογραφικής διαδικασίας ο ρυθμός θέρμανσης επίσης υποδιπλασιάζεται και λαμβάνει την τιμή $0,4^{\circ}\text{C}/\text{mins}$.

Πρέπει να τονιστεί ότι επειδή η μόνωση του φούρνου (μετά την τοποθέτηση του σωλήνα από quartz) γίνεται χειρωνακτικά από τον πειραματιστή τοποθετώντας στις δύο οπές ποσότητα υαλοβάμβακα, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας του φούρνου εξαρτάται σημαντικά τόσο από την τοποθέτηση ικανοποιητικής ποσότητας υαλοβάμβακα όσο και από τον βαθμό σφράγισης των οπών με το μονωτικό υλικό. Επίσης επειδή η μόνωση γίνεται πρακτικά από τον πειραματιστή -ο οποίος εκτιμά εμπειρικά την ποσότητα και τον τρόπο μόνωσης- εκτός από τις παραπάνω εξαρτήσεις, εμπλέκεται και ο ανθρώπινος παράγοντας.

Από τα παραπάνω εξάγεται το συμπέρασμα ότι η απλή καταγραφή της ένδειξης του ρυθμού θέρμανσης από τον θερμοστάτη του φούρνου κατά την εκτέλεση των πειραμάτων δεν αρκεί. Για την πληρότητα των εργασιών θα πρέπει ο κάθε πειραματιστής να υπολογίζει αριθμητικά και για συγκεκριμένες χρονικές διάρκειες της χρωματογραφικής διαδικασίας τον ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας που επιτυγχάνει, βάσει των λαμβανομένων πειραματικών τιμών της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου. Με τον τρόπο αυτόν εμπλέκονται όλες οι προαναφερθείσες εξαρτήσεις και μπορεί να γίνει πιο σωστά η σύγκριση των εξαγομένων αποτελεσμάτων από διαφορετικούς πειραματιστές.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ- ΣΧΟΛΙΑ

7.1 Συμπεράσματα από την 1^η σειρά πειραματικών μετρήσεων

Από την διεξαγωγή της πρώτης σειράς των πειραματικών μετρήσεων εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα:

➤ Από την γραφική παράσταση των ppmw του υδρογόνου ως προς την θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$) για όλα τα πειράματα της πρώτης σειράς πειραμάτων, διαπιστώνεται ότι:

- Μετά από μηδενική διάβρωση, οι λαμβανόμενες τιμές ppmw του υδρογόνου μπορεί να θεωρηθεί ότι κυμαίνονται σε πολύ χαμηλά, μη μηδενικά επίπεδα. Η εξήγηση του γεγονότος αυτού, μπορεί να θεωρηθεί ότι οφείλεται στην διαδικασία καθαρισμού της εξωτερικής επιφάνειάς του με το διάλυμα του HNO_3 .
- Μετά από διάβρωση 1 ώρας, οι λαμβανόμενες τιμές ppmw του υδρογόνου είναι ουσιαστικά μηδενικές.
- Μετά από διάβρωση 2 ωρών, τα ppmw του υδρογόνου κυμαίνονται σε μηδενικά επίπεδα, αλλά στους 500°C φαίνεται μια ανεπιτυχής προσπάθεια δημιουργίας κορυφής.
- Μετά από διάβρωση 4 ωρών, οι λαμβανόμενες τιμές ppmw του υδρογόνου είναι ελάχιστες, στους 550°C όμως παρατηρείται μετατοπισμένη η κορυφή T4.
- Μετά από χρόνο διάβρωσης 8 ωρών, στο αντίστοιχο διάγραμμα είναι εμφανής η κορυφή T1 μετατοπισμένη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (περίπου στους 30°C), ακολουθεί η έκλυση μιας σταθερής ποσότητας υδρογόνου μέχρι τους 500°C . Από την θερμοκρασία αυτή και μετά, παρατηρείται η ύπαρξη δυο κορυφών.
- Μετά από χρόνο διάβρωσης 12 ωρών, στο λαμβανόμενο διάγραμμα, φαίνεται μια σταδιακή αύξηση της ποσότητας του υδρογόνου με την θερμοκρασία και η ύπαρξη δυο κορυφών στους 450°C και 500°C .
- Μετά από χρόνο διάβρωσης 18 ωρών, το λαμβανόμενο διάγραμμα είναι αρκετά ευδιάκριτο και οι λαμβανόμενες τιμές υδρογόνου είναι υψηλές. Παρατηρείται μια κορυφή στους 150°C περίπου (κορυφή T2), μετά τους 430°C υπάρχει μια ευδιάκριτη κορυφή στους 470°C (κορυφή T3) και στο τέλος υπάρχει μετά τους 480°C η πιο οξεία κορυφή με peak στους 540°C (κορυφή T4).
- Μετά από χρόνο διάβρωσης 24 ωρών, το λαμβανόμενο διάγραμμα είναι επίσης αρκετά ευδιάκριτο, αλλά μετατοπισμένο σε χαμηλότερες τιμές των ppmw του

ΧΡΗΣΤΙΔΟΥ ΣΤΥΛΙΑΝΗ

υδρογόνου. Παρατηρείται μια κορυφή στους 130°C περίπου (κορυφή T1), ακολουθεί μια "ήπια" κορυφή μετά τους 200°C (κορυφή T2), μετά τους 450°C υπάρχει μια ευδιάκριτη κορυφή (κορυφή T3) και στο τέλος υπάρχει μετά τους 500°C η πιο οξεία κορυφή με peak στους 550°C (κορυφή T4).

- Στο επαναληπτικό πείραμα για χρόνο διάβρωσης 24 ωρών, το λαμβανόμενο διάγραμμα είναι το πιο ευδιάκριτο και οι λαμβανόμενες τιμές υδρογόνου είναι υψηλές. Παρατηρείται μια κορυφή στους 120°C περίπου (κορυφή T1), ακολουθεί μια "ήπια" κορυφή μετά τους 200°C (κορυφή T2), μετά τους 450°C υπάρχει μια ευδιάκριτη κορυφή (κορυφή T3) και στο τέλος υπάρχει μετά τους 500°C η πιο οξεία κορυφή με peak στους 550°C (κορυφή T4).
- Μετά από χρόνο διάβρωσης 2 ημερών, το διάγραμμα που καταγράφεται είναι σαφώς σε χαμηλότερες τιμές υδρογόνου (αντιστοιχούν σε αυτές της διάβρωσης των 12 ωρών). Παρατηρείται ότι στους 450°C υπάρχει μια ευδιάκριτη κορυφή (κορυφή T3) και στο τέλος υπάρχει μετά τους 500°C μια οξεία κορυφή με peak στους 550°C (κορυφή T4).
- Μετά από χρόνο διάβρωσης 3 ημερών, το λαμβανόμενο διάγραμμα κυμαίνεται σε τιμές υδρογόνου όπως και το προηγούμενο (των 2 ημερών). Φαίνεται μια "ήπια" κορυφή στους 200°C, μια ευδιάκριτη κορυφή στους 450°C (κορυφή T3) και στο τέλος υπάρχει μετά τους 500°C μια οξεία κορυφή με peak στους 550°C (κορυφή T4).
- Μετά από χρόνο διάβρωσης 4 ημερών και 5 ημερών, τα λαμβανόμενα διαγράμματα είναι αντίστοιχα με το διάγραμμα των 3 ημερών.

➤ Στα διαγράμματα 6.1α και 6.1β, τα peaks των κορυφών T4 αυξάνουν αλματωδώς στους διαδοχικούς χρόνους διάβρωσης από 1 ώρα έως 18 ώρες (ιδιαίτερα αυτά των 12ωρών και ακόμα περισσότερο των 18 ωρών), ενώ για τις υπόλοιπες χρονικές διάρκειες διάβρωσης (1,2,3,4 και 5 ημέρες) παρατηρείται μια σταδιακά φθίνουσα πορεία τους, χωρίς όμως να πέφτουν σε επίπεδα κάτω από αυτά που αντιστοιχούν στην 12ωρη διάβρωση.

➤ Στο διάγραμμα 6.2 που περιγράφει τη συνολική ποσότητα υδρογόνου που εκλύεται στα διάφορα πειράματα ως προς τον χρόνο διάβρωσης, παρατηρείται ότι η ποσότητα υδρογόνου αυξάνεται σταδιακά από τον χρόνο διάβρωσης 1 ώρας έως τις 18 ώρες (για τη διάβρωση αυτή παρατηρείται σημαντικότερη αύξηση). Στα δύο πειράματα για χρόνο διάβρωσης 24 ώρες, οι τιμές του συνολικής εκλυόμενης ποσότητας του υδρογόνου είναι επίσης υψηλές, ενώ για τις υπόλοιπες χρονικές περιόδους διάβρωσης (2,3,4 και 5 ημερών) οι ποσότητες αυτές είναι

περίπου σταθερές οι οποίες επανέρχονται περίπου στα επίπεδα της ποσότητας υδρογόνου που αντιστοιχούν στις 12 ώρες.

➤ Στο διάγραμμα 6.5 που περιγράφει την θερμοκρασία του κλιβάνου συναρτήσει του χρόνου θέρμανσης, παρατηρούνται αποκλίσεις των καμπυλών που περιγράφουν τον ρυθμό θέρμανσης στα διάφορα εκτελεσθέντα πειράματα. Η εξήγηση που μπορεί να δοθεί για την διακύμανση του ρυθμού θέρμανσης των πειραμάτων – που αν και σύμφωνα με τις ενδείξεις του κλιβάνου εκτελέστηκαν με την ίδια ένδειξη του θερμοστάτη- μπορεί να αποδοθεί στην μη ικανοποιητική σφράγιση των οπών του κλιβάνου με την χρήση υαλοβάμβακα. Κατά την εκτέλεση των πειραμάτων που αντιστοιχούν στις κατώτερες καμπύλες ρυθμού θέρμανσης, υπήρχε σημαντική δυσκολία και χρονική καθυστέρηση στην επίτευξη υψηλών θερμοκρασιών, λόγω μικρής ανακυκλοφορίας του θερμού αέρα εντός της διαμερούς οπής και μεγάλων θερμικών απωλειών. Μετά την διαπίστωση αυτή, έγινε προσπάθεια καλύτερης σφράγισης και μόνωσης των οπών, η οποία είχε αισθητά καλύτερα αποτελέσματα στον ρυθμό θέρμανσης όπως φαίνεται από τις ανώτερες καμπύλες του διαγράμματος. Πάντως οι παραπάνω αποκλίσεις δεν μπορούν να χαρακτηριστούν ως σημαντικές και μπορούν να δικαιολογηθούν ως αναμενόμενα τεχνικά σφάλματα διεξαγωγής των πειραμάτων.

➤ Ενώ στις χαμηλές θερμοκρασίες η φυσική κατάσταση του δοκιμίου παραμένει αμετάβλητη και το μόνο φαινόμενο που θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα είναι η εκρόφηση του δεσμευμένου υδρογόνου, στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 600°C) δεν μπορεί να είναι αληθής ο παραπάνω ισχυρισμός δεδομένου ότι προσεγγίζεται η θερμοκρασία τήξης του κράματος και κάποιες από τις φάσεις του θα έχουν υποστεί τήξη.

➤ Εκτός από την θερμοκρασία σημαντικότερος παράγοντας είναι και ο χρόνος διάβρωσης. Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα 6.2, η συνολικά εκλυόμενη ποσότητα υδρογόνου για τους χρόνους διάβρωσης των 2,3,4 και 5 ημερών δεν παρουσιάζει αξιόλογη μεταβολή και είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή που αντιστοιχεί στην 18ωρη και 24ωρη διάβρωση. Ουσιαστικά μετά από τη διάβρωση των προαναφερθέντων ωρών (που αντιστοιχεί στην μεγαλύτερη έκλυση δεσμευμένου υδρογόνου τόσο σε κάθε θερμοκρασία όσο και στη συνολική ποσότητα, όπως φαίνεται από τα διαγράμματα 6.1α, 6.1β και 6.2), το υλικό έχει υποστεί τη μέγιστη δυνατή “ζημιά” που θα μπορούσε να δεχτεί και τα πειράματα με μεγαλύτερους χρόνους διάβρωσης το αποδεικνύουν.

➤ Για το κράμα του 6013 μπορεί να θεωρηθεί ότι υπάρχει ένας χαρακτηριστική χρονική διάρκεια μέγιστης διάβρωσης το διάστημα ανάμεσα στις 18 και 24 ώρες.

➤ Ένας παράγοντας που επηρέασε ποσοτικά τις καταγραφόμενες τιμές των *μολts* του υδρογόνου από τα χρωματογραφήματα, είναι ο θόρυβος του λαμβανομένου σήματος που σε κάποια από τα πειράματα ήταν τόσο ισχυρός που η τάξη μεγέθους του ήταν κατά πολύ

μεγαλύτερη της αναμενομένης τιμής της κορυφής του υδρογόνου με αποτέλεσμα να επηρεάζονται και ποιοτικά οι μετρήσεις. Οι παραπάνω δυσκολίες οδήγησαν στην επανάληψη συγκεκριμένων πειραμάτων για την λήψη καλύτερου σήματος.

7.2 Συμπεράσματα από την 2^η σειρά πειραματικών μετρήσεων

Η διεξαγωγή αυτής της σειράς των μετρήσεων αποσκοπούσε στην εξακρίβωση της προέλευσης του μετρημένου υδρογόνου. Μετά την διάβρωση, την στύλωση των δοκιμίων και την μέτρηση εκλυόμενου υδρογόνου ακόμα και σε μεγάλα βάθη στύλωσης, αποδεικνύεται ότι το μετρούμενο υδρογόνο δεν προέρχεται από κάποια χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα επιφανειακά του δοκιμίου, αλλά πρόκειται για προσροφημένο σε όλο τον όγκο του δοκιμίου υδρογόνο.

Από την διεξαγωγή της δεύτερης σειράς των πειραματικών μετρήσεων εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα:

➤ Από την γραφική παράσταση των ppmw του υδρογόνου ως προς την θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$) για όλα τα πειράματα της δεύτερης σειράς πειραμάτων, διαπιστώνεται ότι:

- Μετά από στύλωση 0mm (δηλαδή το δοκίμιο δεν έχει υποστεί στύλωση μετά την διάβρωσή του), οι λαμβανόμενες τιμές ppmw του υδρογόνου κυμαίνονται σε σχετικά υψηλά επίπεδα. Παρουσιάζεται μια κορυφή στους 100°C (κορυφή T1), ακολουθεί μια "ήπια" κορυφή μετά τους 200°C (κορυφή T2), μετά τους 450°C υπάρχει μια ευδιάκριτη κορυφή (κορυφή T3) και στο τέλος υπάρχει μετά τους 500°C μια οξεία κορυφή με peak στους 550°C (κορυφή T4).
- Μετά από στύλωση 50mm, το λαμβανόμενο διάγραμμα είναι το πλέον ευδιάκριτο και οι λαμβανόμενες τιμές υδρογόνου είναι οι μέγιστες. Παρατηρείται μια κορυφή στους 100°C (κορυφή T1), ακολουθεί μια κορυφή στους 200°C (κορυφή T2), μετά τους 450°C υπάρχει μια ευδιάκριτη κορυφή (κορυφή T3) και στο τέλος υπάρχει μετά τους 500°C η πιο οξεία κορυφή με peak στους 550°C (κορυφή T4).
- Μετά από στύλωση 100mm, στο διάγραμμα καταγράφονται μηδενικές τιμές υδρογόνου μέχρι την επίτευξη 400°C . Στο τέλος υπάρχει μετά τους 500°C μια οξεία κορυφή με peak στους 550°C (κορυφή T4).
- Μετά από στύλωση 150mm, το λαμβανόμενο διάγραμμα στις χαμηλές θερμοκρασίες κυμαίνεται σε τιμές υδρογόνου όπως και το προηγούμενο (αντιστοιχούν σε αυτές της στύλωσης των 100mm). Παρατηρείται ότι στους 450°C υπάρχει μια ευδιάκριτη κορυφή (κορυφή T3) και στο τέλος υπάρχει μετά τους 500°C μια οξεία κορυφή με peak στους 550°C (κορυφή T4).

- Μετά από στίλβωση 200 και 250μm, τα λαμβανόμενα διαγράμματα στις χαμηλές θερμοκρασίες κυμαίνονται σε τιμές υδρογόνου όπως και τα δύο προηγούμενα (αντά της στίλβωσης των 100μm και 150μm), μέχρι τους 450°C. Στο τέλος υπάρχει μια οξεία κορυφή με peak στους 500°C (κορυφή T4).

➤ Στο διάγραμμα 6.3 τα peaks των κορυφών T4 στα διαδοχικά βάθη στίλβωσης από 0 έως 50μm αντιστοιχούν σε σχετικά υψηλές τιμές υδρογόνου (με υψηλότερη κορυφή στο διάγραμμα των 50μm), για την στίλβωση των 150μm παρατηρείται μια μικρή πτώση του ύψους της κορυφής T4 (βρίσκεται ανάμεσα στο ύψος των κορυφών των 0 και 50 μm), ενώ για τα υπόλοιπα βάθη στίλβωσης (200 και 250μm) οι κορυφές αυτές βρίσκονται σε ακόμα χαμηλότερα επίπεδα.

➤ Στο διάγραμμα 6.4 που περιγράφει τη συνολική ποσότητα υδρογόνου που εκλύεται στα διάφορα πειράματα ως προς το βάθος στίλβωσης, παρατηρείται ότι η ποσότητα εκλυομένου υδρογόνου αυξάνεται σταδιακά από την στίλβωση των 0μm έως των 50μm (για τη στίλβωση των 50μm παρατηρείται σημαντικότερη αύξηση) ενώ για τα υπόλοιπα βάθη στίλβωσης (100, 150, 200 και 250μm) οι ποσότητες αυτές ακολουθούν μια σταδιακά φθίνουσα πορεία.

➤ Εκτός από την θερμοκρασία σημαντικότερος παράγοντας είναι και το βάθος στίλβωσης. Παρατηρείται στο διάγραμμα 6.4, ότι η μέγιστη εκλυόμενη ποσότητα υδρογόνου αντιστοιχεί σε στίλβωση 50μm.

➤ Για το κράμα του 6013 μπορεί να θεωρηθεί ότι υπάρχει ένα χαρακτηριστικό βάθος στίλβωσης 50μm, αν και η συμπεριφορά αυτή δεν είναι δυνατόν προς το παρόν να ερμηνευτεί.

➤ Η διαδικασία της στίλβωσης ενέχει κίνδυνο εισαγωγής σφάλματος, καθώς οι μικρές διαστάσεις των δοκιμίων και τα πολύ μικρά βάθη στίλβωσης ευνοούν το ενδεχόμενο η στίλβωση να επεκταθεί σε λίγο μεγαλύτερο βάθος από το επιθυμητό κατά την διαδικασία της στίλβωσης.

7.3 Γενικά συμπεράσματα

Συνολικά από την μελέτη των καμπυλών μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα:

➤ Η αύξηση του χρόνου παραμονής των δοκιμίων στο διάλυμα επιταχυνόμενης διάβρωσης (κατά την πρώτη σειρά μετρήσεων) σημαίνει και αύξηση στην προσροφούμενη ποσότητα υδρογόνου μέχρι τον χαρακτηριστικό χρόνο διάβρωσης των 18 ωρών. Για μεγαλύτερους χρόνους διάβρωσης η ποσότητα αυτή δείχνει ότι σταθεροποιείται και κυμαίνεται σε μικρότερα επίπεδα.

➤ Από τα πειράματα στα οποία πραγματοποιείται στίλβωση των δοκιμίων, αποδεικνύεται ότι το μετρούμενο υδρογόνο δεν προέρχεται από κάποια χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα

επιφανειακά του δοκιμίου, αλλά πρόκειται για προσροφημένο σε όλο τον όγκο του δοκιμίου υδρογόνο.

➤ Η αύξηση του βάθους στίλβωσης (σε δοκίμια με τον ίδιο χρόνο διάβρωσης) αυξάνει την συνολικά εκλυόμενη ποσότητα του υδρογόνου μέχρι το χαρακτηριστικό βάθος των 50 μm. Η αντίσταση στην διάχυση μειώνεται επομένως με την ολοένα αυξανόμενο βάθος στίλβωσης. Για μεγαλύτερα βάθη στίλβωσης η ποσότητα αυτή φθίνει σταδιακά.

➤ Το υδρογόνο έχει εισχωρήσει στην μάζα του δοκιμίου με τη διαδικασία της συνοριακής διάχυσης μέσω των ορίων των κόκκων. Αφού από μεταλλογραφικά δεδομένα προκύπτει ότι η παράπλευρη επιφάνεια των δοκιμίων έχει πιο πολλά όρια κόκκων, η διείσδυση του υδρογόνου επιτυγχάνεται στο μεγαλύτερο ποσοστό από αυτήν.

➤ Ο τύπος της διάβρωσης που υφίστανται τα δοκίμια είναι αυτός της διάβρωσης αποφλοώσης.

➤ Η ποσότητα εκλυομένου υδρογόνου κατά την θέρμανση μη διαβρωμένου δοκιμίου (μετά από καθαρισμό με διάλυμα HNO_3) μπορεί να συγκριθεί με τις αντίστοιχες ποσότητες εκλυομένου υδρογόνου για μη διαβρωμένα δοκίμια που έχουν υποστεί άλλου είδους καθαρισμό. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να εκτιμηθεί η συμβολή της συγκεκριμένης επεξεργασίας στα λαμβανόμενα αριθμητικά αποτελέσματα.

7.4 Προτάσεις

Από το σύνολο των πειραματικών αποτελεσμάτων μπορούν να προκύψουν προτάσεις χρήσιμες στην περαιτέρω μελέτη της διάβρωσης κραμάτων αλουμινίου, από τους επόμενους πειραματιστές που θα ασχοληθούν με το μελετώμενο θέμα.

Σύμφωνα με την πρώτη σειρά των μετρήσεων της παρούσας εργασίας, φαίνεται ότι η μεγαλύτερη έκλυση δεσμευμένου υδρογόνου τόσο σε κάθε θερμοκρασία όσο και στη συνολική ποσότητα, προκύπτει μετά από διάβρωση 18 και 24 ωρών. Θα ήταν ενδιαφέρουσα η συνέχιση των πειραμάτων για χρονικές περιόδους διάβρωσης εντός και εκατέρωθεν των προαναφερθέντων ωρών διάβρωσης, έτσι ώστε να μελετηθεί καλύτερα αυτές οι χρονικές διάρκειες διάβρωσης που αντιστοιχούν στην μέγιστη φθορά που μπορεί να υποστεί ένα δοκίμιο (κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες διάβρωσης).

Η εύρεση του χαρακτηριστικού χρόνου διάβρωσης θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί και για άλλες συνθήκες διάβρωσης (π.χ. με αλλαγή της σύστασης και της περιεκτικότητας του διαβρωτικού διαλύματος) ώστε να μπορεί να γίνει σύγκρισή τους για να εκτιμηθεί το ποσοστό συμμετοχής του παράγοντα αυτού.

Επίσης θα μπορούσε να εκτιμηθεί και ο παράγοντας του ρυθμού θέρμανσης του χρωματογραφικού φούρνου στα λαμβανόμενα αποτελέσματα αν πραγματοποιηθούν και άλλες σειρές πειραμάτων.

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Έντυπη βιβλιογραφία

Άρθρα:

- 1) Charitidou E., Papapolymerou G., Haidemenopoulos G. N., Hasiotis N., Bontozoglou V., *"Characterization of Trapped Hydrogen in Exfoliation Corroded Aluminium Alloy 2024"*, Scripta Materialia, Vol. 41, No 12, pp 1327-1332, 1999.
- 2) Gibala R., Heheman R. F., *"Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking"*, American Society for Metals, Ohio, USA 1984.
- 3) Saitoh H., Iijima Y., Hirano K., *"Behaviour of Hydrogen in Pure Aluminium, Al-4 mass %Cu and Al-1 mass% Mg₂Si Alloys studied by Tritium Electron Microautoradiography"*, Journal of Materials Science 29 (1994) 5739-5744.

Βιβλία:

- 4) Perry R. H., Green D. *"Perry's Chemical Engineering Handbook"* 6th ed., McGraw-Hill, N.Y. (1984)
- 5) Wulff J., Brophy J., Rose R., *"Η Δομή και οι Ιδιότητες των Υλικών"*, Εκδόσεις Γιαχούδη – Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη 1993.
- 6) Χαζηιωάννου Θ.Π *"Εργαστηριακές Ασκήσεις Ποσοτικής Αναλυτικής Χημείας"*, Αθήνα 1991.
- 7) Fontana M.G., *"Corrosion Engineering"*, 3th ed., McGraw-Hill, N.Y. (1986)
- 8) Smith F.W., *"Structure and Properties of Engineering Alloys"*, 2^{ed} ed., McGraw-Hill, N.Y. (1993)
- 9) Lucas K.A., Clarke H., *"Corrosion of Aluminium-Based Metal Matrix Composites"*, Research Studies Press Ltd, England, (1993).
- 10) Dekker M., *"Handbook of Materials Selection for Engineering Applications"*, edited by Murray G.T. (1997).

Δημοσιεύσεις σε Συνέδρια:

- 11) Birnbaum H.K., Robertson I.M., Sofronis R., Teter D., *"Mechanisms of Hydrogen Related Fracture"*, 2th International Conference on Corrosion-Deformation Interactions in conjunction with EUROCORR'96, Nice, France, 1996.

- 12) Καμούτση Ε., Κατσαμάς Α., Αυγέλης Α., Χαϊδεμενόπουλος Γ.Ν., Μποντόζογλου Β., *“Χαρακτηρισμός της Φυσικής Διάβρωσης του Κράματος Αλουμινίου 2024 με χρήση της Μικροσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης”*, 3^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 2001, Αθήνα.
- 13) Καμούτση Ε., Κακουδάκης Γ., Βλαχογιάννης Μ., Ορφανίδης Δ., Χαϊδεμενόπουλος Γ.Ν., Μποντόζογλου Β., *“Χαρακτηρισμός του Υδρογόνου που Δεσμεύεται κατά τη Διάβρωση Κράματος Αλουμινίου 2024”*, 3^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, 2001, Αθήνα.
- 14) Καμούτση Ε., Χαϊδεμενόπουλος Γ.Ν., *“Χαρακτηρισμός του Υδρογόνου που Δεσμεύεται κατά τη Διάβρωση Αεροπορικών Κραμάτων Αλουμινίου”*, 1^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Μεταλλικών Υλικών, 2001, Βόλος.

Άλλες πηγές:

- 15) Κακουδάκης Ι. Διπλωματική εργασία: *“Προσρόφηση Υδρογόνου από Κράματα Αλουμινίου και Μελέτη των Παραγόντων Εκείνων που την Καθορίζουν”*, Βόλος 2000.

Ηλεκτρονική βιβλιογραφία

Χρήση μέσω του διαδικτύου διαφόρων μηχανών αναζήτησης (Metacrawler, Google, Yahoo) για την εύρεση κατάλληλου πληροφοριακού υλικού.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Π.1

Στο παράρτημα 1 (Π.1) παρατίθενται οι αναλυτικοί πίνακες μέτρησης της εκλυόμενης ποσότητας H_2 στις διάφορες θερμοκρασίες για τους συγκεκριμένους χρόνους επιταχυνόμενης διάβρωσης

	Διάβρωση 0 hr		Διάβρωση 1 hr		Διάβρωση 2 hrs		Διάβρωση 4 hrs		Διάβρωση 8 hrs		Διάβρωση 12 hrs		Διάβρωση 18 hrs		Διάβρωση 24 hr		Διάβρωση 24 hr		Διάβρωση 48 hr		Διάβρωση 72 hr		Διάβρωση 96 hr		Διάβρωση 120 hr	
Time	Temp.	μν	Temp.	μν	Temp.	μν	Temp.	μν	Temp.	μν	Temp.	μν	Temp.	μν	Temp.	μν	Temp.	μν	Temp.	μν	Temp.	μν	Temp.	μν	Temp.	μν
1	22	5	22	0	38	4	17	4	20	422	19	585	30	1445	21	2	18	5	39	5	19	9	21	81	19	135
3	44	20	42	0	51	5	40	13	38	1435	39	71	49	1065	42	325	37	38	64	40	38	8	43	9	39	84
5	68	20	64	0	70	14	64	115	58	474	57	46	67	516	66	186	57	449	86	32	63	10	69	6	61	13
7	92	20	85	0	91	19	87	92	79	81	77	53	88	200	90	101	78	405	107	61	87	11	92	15	83	15
9	114	18	105	0	110	15	110	48	99	135	97	97	108	167	113	436	98	236	128	42	110	30	116	32	105	32
11	136	21	123	0	130	13	130	32	118	152	117	132	126	357	135	427	118	419	147	68	133	82	138	32	125	51
13	155	27	142	2	149	15	150	27	136	92	134	123	146	634	155	259	137	552	166	89	154	75	159	50	144	56
15	173	38	158	2	169	14	169	29	153	87	153	122	166	608	174	268	157	405	183	109	175	106	178	74	162	72
17	191	24	175	2	187	12	191	35	169	93	169	146	185	483	193	267	176	358	200	132	194	136	197	74	180	97
19	208	32	190	2	206	12	206	40	184	85	186	186	202	435	211	339	194	422	217	146	212	178	215	108	198	119
21	224	29	205	3	224	11	221	44	199	89	200	223	220	465	227	399	211	523	232	152	230	214	232	120	214	138
23	240	6	220	1	241	10	237	43	213	86	215	248	236	469	243	431	227	584	247	161	247	228	248	128	229	156
25	255	4	233	3	256	14	251	42	226	85	230	261	252	562	259	464	243	614	262	170	263	238	263	132	244	172
27	269	6	246	2	272	8	266	39	240	88	243	264	267	590	273	484	258	640	274	172	279	240	277	129	259	175
29	284	6	259	3	288	7	280	30	252	88	256	265	282	612	287	497	272	650	289	169	293	233	292	131	272	179
31	297	4	270	2	300	7	292	32	264	91	269	259	295	602	301	516	286	633	300	169	307	236	306	137	285	177
33	309	4	282	3	313	7	305	30	274	86	281	248	308	581	314	527	299	601	312	165	320	219	318	142	298	173
35	321	4	293	3	326	7	318	27	286	83	292	239	321	543	326	521	311	566	324	163	334	202	330	146	309	168
37	333	2	304	3	338	5	330	31	297	83	303	229	334	512	338	509	324	524	335	163	347	205	343	150	321	167
39	344	2	314	3	349	6	340	28	307	82	314	226	345	487	350	504	336	479	345	167	359	208	354	149	333	160
41	355	4	324	3	361	8	352	24	316	79	324	224	356	465	360	502	346	440	356	177	369	218	365	155	342	156
43	366	6	333	3	372	6	362	23	326	82	333	220	367	459	370	508	357	409	365	190	381	238	375	158	353	158
45	375	8	343	5	382	6	371	18	335	77	343	221	378	463	381	547	368	394	375	200	392	223	386	162	363	158
47	385	10	351	5	391	5	382	19	344	79	352	218	387	470	391	577	377	408	384	207	402	226	395	172	371	163
49	394	4	360	3	401	5	391	20	352	79	361	214	397	486	401	594	386	399	392	210	412	230	404	166	381	171
51	403	7	368	3	410	6	399	23	360	75	369	213	406	487	409	606	396	412	400	210	420	238	414	174	390	178
53	412	8	375	3	418	6	408	18	367	77	377	211	415	517	418	628	404	410	409	211	430	253	422	168	398	184
55	420	8	383	2	427	8	415	19	374	74	385	206	422	538	427	663	412	413	416	213	439	276	430	175	407	192
57	427	7	390	3	435	8	422	21	382	72	393	201	431	633	434	787	420	413	423	214	447	360	439	172	413	200
59	435	10	398	4	442	9	430	19	389	70	399	197	439	839	442	1013	428	417	431	222	454	471	445	189	421	209
61	443	11	403	4	449	8	438	18	395	69	406	193	446	1105	450	1265	434	438	437	238	460	550	453	252	428	220
63	449	9	411	4	457	10	444	22	402	66	413	191	454	1293	456	1432	441	462	443	266	468	581	459	304	435	238
65	456	14	416	4	463	12	451	20	408	66	419	193	461	1393	463	1476	449	503	450	31						

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Π.2

Στο παράρτημα 2 (Π.2) παρατίθενται οι αναλυτικοί πίνακες μέτρησης της εκλυόμενης ποσότητας H_2 στις διάφορες θερμοκρασίες για τον συγκεκριμένο χρόνο επιταχυνόμενης διάβρωσης των 4hrs.

	στίλβωμα 0 μm		στίλβωμα 50 μm		στίλβωμα 100 μm		στίλβωμα 150 μm		στίλβωμα 200 μm		στίλβωμα 250 μm	
Time	Temp.	μν	Temp.	μν	Temp.	μν	Temp.	μν	Temp.	μν	Temp.	μν
1	20	10	22	20	22	6	25	7	23	2	22	4
3	41	32	44	7	44	2	45	5	43	3	43	4
5	65	29	67	7	67	3	69	3	66	4	66	3
7	89	35	90	21	91	1	90	3	88	7	88	4
9	112	63	113	25	113	4	111	5	110	5	109	4
11	133	38	133	19	133	3	131	4	130	2	129	5
13	152	28	152	25	152	5	151	7	150	5	147	5
15	172	31	171	25	171	2	168	2	168	8	165	8
17	190	42	189	36	189	2	184	1	185	3	182	7
19	207	52	205	37	205	4	202	3	201	1	198	6
21	224	52	221	30	221	1	217	2	217	2	213	4
23	239	49	238	39	237	1	232	2	232	5	228	2
25	254	49	251	27	251	1	245	2	247	2	242	3
27	269	40	266	30	265	1	259	3	260	2	256	4
29	282	43	280	33	279	1	273	2	274	5	269	3
31	296	38	293	33	292	1	286	3	286	2	281	2
33	309	37	304	36	304	1	297	1	298	3	293	3
35	321	40	317	30	316	2	310	1	310	3	305	3
37	333	37	329	21	328	2	320	2	321	2	316	2
39	344	37	339	21	339	2	332	2	332	2	327	2
41	355	32	350	19	350	4	342	2	342	3	336	3
43	364	32	360	21	360	4	351	3	351	3	346	4
45	375	31	369	12	369	4	361	5	361	3	355	2
47	385	25	380	15	379	4	370	9	370	2	365	4
49	394	23	389	22	388	3	380	19	379	2	373	3
51	403	20	398	25	396	4	387	19	388	2	382	2
53	411	15	406	23	404	2	395	16	359	2	390	3
55	419	18	414	20	412	5	404	15	404	3	397	2
57	427	20	421	29	420	2	410	19	411	3	405	4
59	435	22	429	38	427	5	418	19	418	4	412	3
61	441	29	436	26	434	3	425	20	426	3	418	2
63	448	42	442	35	440	5	432	25	432	3	425	4
65	455	63	450	46	447	4	439	20	439	3	431	2
67	462	89	456	50	454	4	444	27	445	5	438	4
69	467	109	461	58	459	3	451	34	451	5	443	3
71	473	123	467	71	466	7	456	41	457	3	449	4
73	479	124	474	87	472	6	462	48	462	10	455	5
75	483	116	479	91	476	11	467	53	468	12	459	7
77	490	96	483	87	482	8	472	58	473	10	465	19
79	495	103	489	80	487	8	477	98	478	14	469	26
81	499	107	493	79	491	8	481	64	483	16	475	27
83	504	119	499	78	496	9	486	70	487	17	479	33
85	509	145	503	81	502	13	491	73	492	13	483	43
87	512	176	507	92	505	12	495	75	496	32	487	41
89	517	219	512	107	509	16	500	78	500	16	491	46
91	521	263	516	132	514	13	503	85	505	13	496	50
93	525	303	519	160	517	19	507	95	508	14	499	42
95	529	330	524	195	521	162	510	106	512	17	503	32
97	532	339	527	226	525	188	514	119	516	13	506	31
99	535	339	530	256	527	211	518	133	519	6	510	38
101	539	332	535	265	531	190	521	150	523	4	513	32
103	543	317	538	271	535	212	525	162	526	5	516	33
105	546	307	541	270	537	212	527	167	530	4	520	26
107	549	294	544	263	541	206	531	169	533	5	522	20
109	552	286	547	248	544	184	533	163	535	4	525	18
111	555	281	550	235	546	185	537	156	539	5	528	18
113	557	267	553	219	549	172	539	148	541	4	531	16
115	560	246	555	204	553	159	542	139	545	6	534	12
117	562	228	559	179	555	148	545	128	547	3	536	14
119	564	198	561	149	557	135	546	117	549	4	540	10
121	568	178	563	114	560	115	550	101	552	5	542	11
123	570	144	566	88	561	100	552	98	554	4	543	10
125	572	113	568	64	565	60	555	91	556	5	547	11
127	574	88	570	51	567	53	557	78	558	4	548	10
129	576	74	573	43	568	46	559	62	561	3	551	25
131	577	53	575	39	571	37	561	50	563	4	553	9
133	581	50	576	40	573	55	563	40	565	5	555	11
135	582	40	579	36	574	50	565	32	567	5	557	10
137	584	38	581	36	577	30	566	30	569	4	559	8
139	586	35	582	35	578	28	568	27	570	9	561	10
141	588	32	585	38	580	27	571	26	573	2	562	6
143	589	29	587	36	582	27	572	27	574	8	564	9
145	591	27	588	32	584	27	574	27	576	6	565	7
147	593	23	590	32	585	28	575	23	577	8	568	8
149	594	25	591	33	587	27	577	22	578	4	569	6
151	596	24	592	31	589	24	578	20	580	3	570	11
153	597	23	594	33	590	25	580	18	582	2	572	8
155	597	22	595	31	592	23	581	18	583	4	572	7
157	600	22	597	30	592	23	582	18	584	2	575	13
159	601	26	599	29	595	22	585	16	586	5	576	7
161	601	24	599	31	596	22	585	18	587	4	577	8
163	604	23	601	27	597	23	587	17	589	2	578	10
165	605	21	603	26	598	21	587	16	589	3	580	9
167	605	21	603	29	600	21	589	16	590	6	582	9
169	608	21	605	31	600	20	590	18	592	3	582	4
171	608	21	606	30	602	21	591	15	592	4	583	14
173	608	22	606	32	604	20	592	14	594	5	583	8
175	611	16	609	29			593	15	594	5	586	9
177	612	12	609	29			594	15	595	4	586	7
179	612	16	610	31			594	17	596	4	587	8
181	613	15	611	26			597	14	597	5	589	9
183	614	13	611	26			597	16	598	8	589	8
185	614	15	613	27			598	15	598	4	590	10
187	615	12	614	25			599	15	600	5	590	7
189	616	13	615	26			600	14	600	6	591	10
191	616	12	616	23			602	15	602	12	592	9
193	618	11	617	28			602	13	603	7	593	11
195	618	18	617	22			603	14	603	8	594	9
197	619	12	618	24			603	11	604	5	594	10
199	620	12	619	27			604	11	605	10	595	9
201	620	11	619	27							596	9
203			621	27								
205			621	28								
207			621	24								
209			623	26								
211			623	26								
213			624	28								
215			625	27								
217			625	26								
219			626	23								
221			626	25								
223			626	21								
225			627	21								
227			627	23								
229			628	12								
231			629	22								
233			629	25								
235			629	23								
237			630	20								
239			630	23								
241			631	24								
243			632	22								
245			632	21								
247			632	21								

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Π3 – Π4

Στο παράρτημα 3 (Π.3) παρατίθενται το θεωρητικό υπόβαθρο που αφορά την αέρια χρωματογραφία και στο παράρτημα 4 (Π4) την αντίστοιχη οργανολογία.

Π3. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

Π3.1 Εισαγωγή

Ως χρωματογραφική ανάλυση ή απλώς χρωματογραφία χαρακτηρίζεται κάθε μέθοδος διαχωρισμού μέρους ή και όλων των συστατικών ενός μίγματος, με διαδοχικές εκλεκτικές δεσμεύσεις και αποδεσμεύσεις τους από επιφάνεια στερεού ή στατικής υγρής φάσεως, με τη βοήθεια ρευστού που κινείται κατά μια ορισμένη διεύθυνση.

Π3.2 Βασικές αρχές

Οι αρχές της χρωματογραφίας ποικίλουν, ανάλογα με το κύριο φυσικοχημικό φαινόμενο που επικρατεί κατά το διαχωρισμό (προσρόφηση, κατανομή ή ιοντοανταλλαγή).

α) Χρωματογραφία Προσροφήσεως

Στη χρωματογραφία προσροφήσεως, οι διαχωρισμοί πραγματοποιούνται με διαδοχικές εκλεκτικές προσροφήσεις και εκροφήσεις των συστατικών του μίγματος από τη στερεά στατική φάση, που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό, με τη βοήθεια ενός κινούμενου ρευστού (υγρού ή αερίου).

Η κίνηση των ουσιών ενός μίγματος, που συμβαίνει κατά τη διάρκεια της χρωματογραφίας προσροφήσεως είναι το αποτέλεσμα της δράσεως δύο αντίθετων δυνάμεων. Η μία δύναμη είναι προωθητική και οφείλεται στη ροή της κινούμενης φάσης, ενώ η άλλη αντιδρά στη μετακίνηση και οφείλεται στην προσροφητική δράση της στατικής φάσεως. Η προωθητική δύναμη τείνει να μετατοπίσει τις ουσίες του μίγματος από το σημείο εκκίνησης κατά τη διεύθυνση ροής της κινούμενης φάσης. Η δεύτερη δύναμη τείνει να ακινητοποιήσει τις ουσίες και να τις καθηλώσει πάνω στη στατική φάση. Επομένως, κάθε μόριο εναλλάσσεται συνεχώς ανάμεσα σε δύο καταστάσεις, μιας κατάστασης προσρόφησης και μιας εκρόφησης. Ουσίες που "έλκονται" ισχυρότερα από τη στατική φάση κινούνται με μικρή ταχύτητα και επομένως σε δεδομένο χρόνο διανύουν μικρότερο διάστημα από άλλες ουσίες που "έλκονται" ασθενέστερα από τη στατική φάση. Έτσι, πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος

β) Χρωματογραφία κατανομής

Στη χρωματογραφία κατανομής οι διαχωρισμοί πραγματοποιούνται με διαδοχικές εκλεκτικές κατανομές των συστατικών του μίγματος μεταξύ ρευστών που δεν αναμιγνύονται, ενός ακίνητου υγρού που συγκρατείται πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα κι ενός κινούμενου ρευστού, το οποίο μπορεί να είναι υγρό (υγρή-υγρή χρωματογραφία) ή αέριο (αέρια-υγρή χρωματογραφία).

Από θεωρητική άποψη, αυτές οι δύο τεχνικές της χρωματογραφίας μοιάζουν, ενώ διαφέρουν μόνο στις λεπτομέρειες της πρακτικής εφαρμογής τους. Στην περίπτωση της αέριας-υγρής χρωματογραφίας, το μίγμα των ουσιών που πρόκειται να διαχωριστεί διέρχεται σε αέρια μορφή, υπό την επίδραση της κινούμενης αέριας φάσης, από μια στήλη που περιέχει κατάλληλο υγρό (στατική φάση), το οποίο συγκρατείται πάνω σε πορώδες και αδρανές υλικό. Οι ουσίες του μίγματος, κατά τη δίοδό τους από τη στήλη, κατανέμονται μεταξύ της υγρής στατικής φάσεως και της αέριας κινούμενης φάσεως.

Ενώσεις, των οποίων οι ατμοί παρουσιάζουν μικρή διαλυτότητα στο υγρό της στήλης, βγαίνουν γρηγορότερα από τη στήλη, σε σχέση με τις άλλες, των οποίων οι ατμοί παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα στην υγρή στατική φάση της στήλης.

γ) Χρωματογραφία Ιοντοανταλλαγής

Στη χρωματογραφία ιοντοανταλλαγής οι διαχωρισμοί πραγματοποιούνται με τη βοήθεια ειδικών αδιάλυτων υλών με πορώδη δομή που φέρουν δραστικές ομάδες, με τις οποίες συνδέονται ευκίνητα ιόντα, τα οποία μπορούν να ανταλλάγουν με ιόντα του περιβάλλοντος μέσου.

Ως ιοντοανταλλαγή ορίζεται συνήθως μια δέσμευση και αποδέσμευση ιόντων μεταξύ ενός υγρού και ενός στερεού, χωρίς να επέρχεται ουσιαστική μεταβολή στη δομή του στερεού. Η χρωματογραφία ιοντοανταλλαγής χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό απλών ιοντικών ουσιών (ανόργανων ενώσεων και οργανικών ιόντων) καθώς και πολυηλεκτρολυτών (όπως τα ένζυμα, οι πρωτεΐνες, οι ορμόνες με πολυπεπτιδική δομή, τα νουκλεϊνικά οξέα και άλλες σπουδαίες ενώσεις).

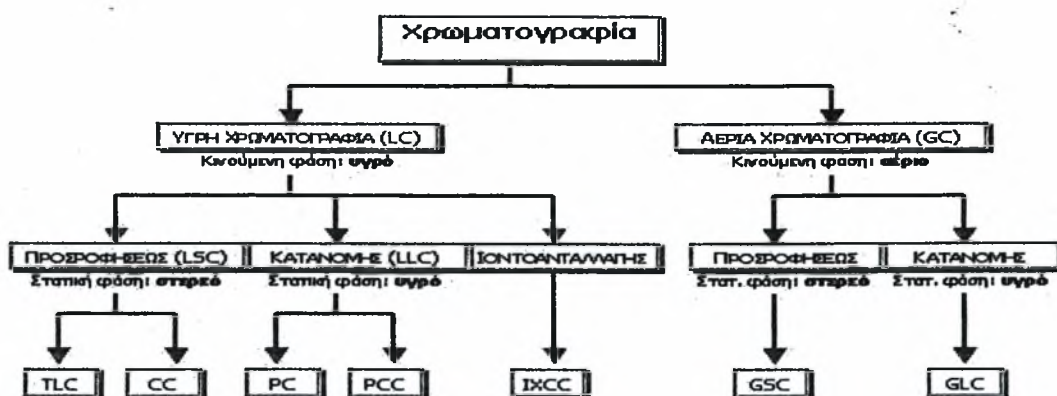
3.3 Κατάταξη των χρωματογραφικών μεθόδων

Ανάλογα με τη φύση της κινούμενης φάσης, οι χρωματογραφικές μέθοδοι διακρίνονται σε μεθόδους της υγρής χρωματογραφίας (LC, Liquid Chromatography) και σε μεθόδους της αέριας χρωματογραφίας (GC, Gas Chromatography), στις οποίες η κινούμενη φάση είναι υγρό και αέριο αντίστοιχα.

Για την παραπέρα κατάταξη των χρωματογραφικών μεθόδων λαμβάνεται πλέον ως βάση η φύση της στατικής φάσεως. Έτσι, οι μέθοδοι της υγρής χρωματογραφίας διακρίνονται σε μεθόδους της υγρής-υγρής χρωματογραφίας (LLC, Liquid-liquid Chromatography) και της υγρής-στερεάς χρωματογραφίας (LSC, Liquid-Solid Chromatography), ανάλογα με το αν η στατική φάση είναι υγρή ή στερεά αντίστοιχα.

Στις μεθόδους της υγρής χρωματογραφίας ανήκουν η χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC, Thin Layer Chromatography), η χρωματογραφία στήλης (CC, Column Chromatography), η χρωματογραφία στήλης κατανομής (PCC, Partition Column Chromatography) και η ιοντοανταλλακτική χρωματογραφία στήλης (IXCC, Ion Exchange Column Chromatography).

Με το ίδιο κριτήριο (τη φύση της στατικής φάσης), γίνεται και η κατάταξη των μεθόδων της αέριας χρωματογραφίας. Έτσι, η αέρια χρωματογραφία υποδιαιρείται στην αέρια-στερεά χρωματογραφία (GSC, Gas-Solid Chromatography) και στην αέρια-υγρή χρωματογραφία (GLC, Gas-Liquid Chromatography), στις οποίες η στατική φάση είναι στερεό και υγρό αντίστοιχα. Στο σχήμα Π3.1 δίνεται η κατάταξη των χρωματογραφικών μεθόδων.



Σχήμα Π3.1.: Κατάταξη χρωματογραφικών μεθόδων

Π3.4 Σημασία και εφαρμογές της χρωματογραφίας

Η χρωματογραφία αποτελεί σήμερα ένα αποτελεσματικό μέσο με το οποίο γίνονται διαχωρισμοί μιγμάτων συγγενών ουσιών, οι οποίοι θα ήταν τρομερά δύσκολοι (αν όχι αδύνατοι) με τις κλασικές μεθόδους διαχωρισμού των ενώσεων. Οι χρωματογραφικές μέθοδοι έχουν σχεδόν απεριόριστη εφαρμογή. Μ' αυτές τις μεθόδους μπορούν να διαχωριστούν από τα πιο μικρά μόρια (υδρογόνο, δευτέριο), μέχρι τα πιο πολύπλοκα (πρωτεΐνες, νουκλεϊνικά οξέα κ.α.) και σε ποσότητες από 10-12 g μέχρι χιλιόγραμμα.

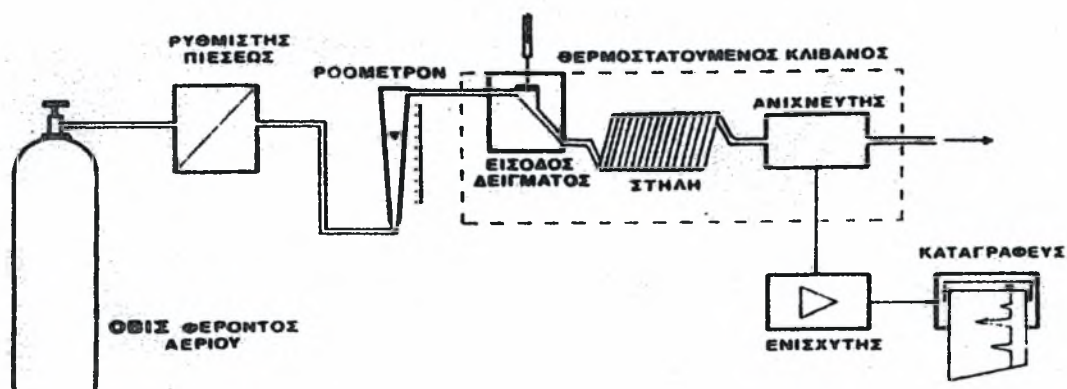
Συμπερασματικά λοιπόν, οι χρωματογραφικές μέθοδοι εφαρμόζονται:

- Για το διαχωρισμό μιγμάτων στα συστατικά τους και μάλιστα μιγμάτων ισομερών ενώσεων ή ενώσεων με παραπλήσια χημική σύνταξη, κάτι που είναι εξαιρετικά δύσκολο με τις κλασσικές μεθόδους.
- Για τη σύγκριση ουσιών με σκοπό την ταυτοποίησή τους.
- Για τον καθαρισμό ουσιών από προσμίξεις που τις συνοδεύουν.
- Για παρασκευαστικούς σκοπούς.
- Για ποσοτικούς προσδιορισμούς ενός ή περισσότερων συστατικών ενός μίγματος.[4]

Π4. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

Π4.1 Γενικά

Στο σχηματικό διάγραμμα που ακολουθεί περιγράφονται οι βασικές μονάδες ενός αεριοχρωματογράφου.



Σχήμα Π4.1.: Σχηματικό διάγραμμα αεριοχρωματογράφου

Π4.2 Φέρον αέριο

Το φέρον αέριο αποτελεί την κινητή φάση και πρέπει να είναι αδρανές χημικά έναντι ουσιών που πρόκειται να διαχωριστούν. Χρησιμοποιούνται κυρίως He, N₂, H₂, Ar, CO₂ κτλ. Η επιλογή του φέροντος αερίου γίνεται βάση διαφόρων κριτηρίων όπως η διαθεσιμότητα και η καθαρότητα, η ασφάλεια και κυρίως ο τύπος του χρησιμοποιούμενου ανιχνευτή, διότι το φέρον αέριο πρέπει να διαφέρει ουσιαστικά από τις διαχωριζόμενες ενώσεις ως προς μια ιδιότητα πάνω στην οποία βασίζεται η λειτουργία του ανιχνευτή (θερμική αγωγιμότητα, πυκνότητα κτλ.).

Το φέρον αέριο περιέχεται σε οβίδα από ανοξείδωτο υλικό(που πρέπει να είναι στερεωμένη σταθερά) σε υψηλή πίεση.

Π4.3 Ρυθμιστής πίεσης – ροόμετρο

Η οβίδα με το φέρον αέριο βρίσκεται σε υψηλή πίεση. Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων απαιτείται χαμηλότερη πίεση και έτσι το φέρον αέριο διαβιβάζεται μέσω ρυθμιστή (μειωτήρα) πίεσης και στη συνέχεια με τη βοήθεια ροόμετρου είναι δυνατή η ακριβής μέτρηση της παροχής του.

Π4.4 Φούρνος

Ο φούρνος χρησιμοποιείται για την σταδιακή θέρμανση του διαβρωμένου δοκιμίου από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 600°C ώστε να επιτευχθεί η έκλυση του δεσμευμένου στη δομή του υλικού υδρογόνου στην παραπάνω θερμοκρασιακή περιοχή. Κατά τη θέρμανση γίνεται με διαβίβαση φέροντος αερίου.

Σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τα λαμβανόμενα τελικά αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων είναι ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας του φούρνου. Υψηλοί ρυθμοί οδηγούν στη λήψη αποτελεσμάτων (ποσότητα υδρογόνου συναρτήσει της θερμοκρασίας) στα οποία δεν είναι σαφείς οι θερμοκρασίες αποδέσμευσης του υδρογόνου στις παγίδες του υλικού.

Π4.5 Αέριος χρωματογράφος

Στη συσκευή του αερίου χρωματογράφου, ο διαχωρισμός των συστατικών γίνεται στις στήλες του. Υπάρχουν δύο ειδών στήλες οι πεπληρωμένες (packed columns) και οι τριχοειδείς (capillary columns) και για την εξοικονόμηση χώρου, συνήθως έχουν την μορφή U.

Οι πεπληρωμένες στήλες έχουν ένα στερεό υπόστρωμα που είναι διαποτισμένο με κατάλληλο υγρό που αποτελεί την υγρή στατική φάση. Το υπόστρωμα πρέπει να είναι χημικά αδρανές και να παρουσιάζει μεγάλη επιφάνεια (για να είναι δυνατή η γρήγορη αποκατάσταση της ισορροπίας).

Οι τριχοειδείς στήλες (ή στήλες ανοικτού σωλήνα) χρησιμοποιούνται λιγότερο και σε ειδικές αναλύσεις. Συνήθως δεν έχουν υπόστρωμα και η υγρή στατική φάση συγκρατείται απευθείας στα τοιχώματα του σωλήνα με την μορφή λεπτότατου υμένα.

Π4.6 Ανιχνευτής

Με τον ανιχνευτή αποδεικνύεται η παρουσία των συστατικών του μίγματος τα οποία εξέρχονται από τη στήλη ώστε να είναι δυνατή η καταγραφή και η μέτρηση της ποσότητας του υπό μελέτη χημικού στοιχείου ή χημικής ένωσης σε κάθε θερμοκρασία που πραγματοποιείται από τον καταγραφέα.

Οι περισσότεροι χρησιμοποιούμενοι ανιχνευτές είναι θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector, TCD) και ιονισμού φλόγας (Flame Ionization Detector, FID).

Η λειτουργία του TCD βασίζεται στο γεγονός ότι η ταχύτητα απώλειας θερμότητας από ένα θερμό σώμα που εξαρτάται από την θερμική αγωγιμότητα του αερίου που το περιβάλλει, μεταβάλλει την ισορροπία της γέφυρας Wheatstone που περιέχει ο ανιχνευτής. Όταν μέσω του ανιχνευτή διέρχεται μόνο το φέρον αέριο, η θερμική απώλεια είναι σταθερή και

οι θερμοκρασίες των αντιστάσεων της γέφυρας δεν μεταβάλλονται. Όταν όμως μεταβάλλεται η σύσταση του αερίου τότε διαταράσσεται η ισορροπία της γέφυρας και το απαιτούμενο ρεύμα για την αποκατάστασή της μετράται από τον καταγραφέα δίνοντας το χρωματογράφημα. Από το χρωματογράφημα είναι δυνατός ο ποσοτικός προσδιορισμός του H_2 . Ο ανιχνευτής TCD αποκρίνεται στη συγκέντρωση της προσδιοριζόμενης ουσίας και είναι κατάλληλος για την ποσοτική ανάλυση.

Η λειτουργία του FID βασίζεται στο γεγονός ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα (λόγω ιονισμού) ενός αερίου είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των φορτισμένων σωματιδίων που υπάρχουν μέσα σε αυτό. Ο ιονισμός του αερίου μπορεί να γίνει με διάφορες μεθόδους (με φλόγα, ακτινοβολία κ.λ.π.).

Π4.7 Καταγραφέας

Ο καταγραφέας είναι H/Y που είναι συνδεδεμένος με τον χρωματογράφο και χρησιμεύει για την εισαγωγή διαφόρων δεδομένων (συνθήκες λειτουργίας πειραμάτων), για τη λήψη του χρωμογραφήματος (γραφική παράσταση των μVolts συναρτήσει του χρόνου) την απόσπαση ποιοτικών και ποσοτικών δεδομένων (ταυτοποίηση των κορυφών στα διάφορα αέρια συστατικά του μίγματος και υπολογισμός των αντίστοιχων μVolts) καθώς και αποθήκευση του χρωμογραφήματος ώστε να είναι δυνατή η αναπαραγωγή του για τυχόν εκ νέου μελέτη του. [6]

